Dr. ALEKSANDRAS SMITH'AS,
Kolumbijos universiteto chemijos profesorius.

Bendrosios ir neorganinės chemijos pagrindai

II dalis.

J. Acuko ir M. Veinerio
versta iš vokiečių kalbos, iš dr. inž. J. D'Ans'o perdirbtos ir papildytos V laidos.

KAUNAS, 1930 — Vytauto Didžiojo — m.
Švietimo Ministerijos Knygų Leidimo Komisijos leidinys, 154 Nr.

TURINYS.

XXXI SKYRIUS.

Metalų elementai.

Duotąją elementų grupę galime aprašyti dviem būdais. Mes galime nagrinėti elementus pavieniui — vieną po kito — ir pažinti įvairių jų junginių savybes ir elgimąsi. Arba mes naudojamėsi elementų savybėmis ir jų jungimosi formomis kaipo suskirstymo principu ir tokiu būdu prieiname prie elementų palyginimo jų svarbiausiųjų savybių atžvilgiu. Abu metodu turi savo pirmenybių. Metalų chemijos apžvalgą geriausiai vykdysime, naudodamiesi antruoju metodu; šią bendrą apžvalgą paskiau papildysime atskirų metalų aprašymu.

Fiziškosios metalų savybės. Fiziškų metalų savybių žinojimas, jų gaminimo bei apdirbimo metodai chemikui turi didelę reikšmę. Metalo savybės labai skirtingos, atsižvelgiant į tai ar metalas kaltas, lietas, ar apdirbtas kokiu nors kitu būdu. Todėl skaičių daviniai, kurie bus duoti, turi tik artimą reikšmę.

Metalai turi vadinamąjį **metalinį blizgesį**, bet paprastai jie turi šią savybę, tik būdami kompaktinio pavidalo. Magnis ir aliuminis blizga ir miltelių pavidalu, bet daugumo metalų milteliai juodos spalvos. Kompaktiškose masėse metalai paprastai būna baltai sidabrinės spalvos. Išimtį sudaro auksas ir varis; pirmasis geltonas, antras raudonas.

Visiems metalams galima suteikti krištolų pavidalas, jei sulydytai metalų masei leidžiama lėtai atšalti ir išpilama nesukietėjusioji dalis. Beveik visais atvejais krištolai priklauso prie taisyklingos sistėmos. Išimtį sudaro tie metalai, kurie labai giminingi metalojidams. Pav., stibio ir bismuto krištolai priklauso

prie heksagonalinės sistėmos, o alavas sudaro kvadratinius (ketvirtainiškus) krištolus.

Metalų **lyginamasis svoris** yra tarp 0,53 (litis) ir 22,5 (osmis). Metalai, kurių lyginamasis svoris mažesnis kaip 5, kaip antai kalis, natris, kalcis, magnis, aliuminis ir baris, vadinami lengvaisiais metalais, o likusieji — sunkiaisiais metalais.

Daugumas metalų **kalūs,** t.y., jie gali būti iškalami į plonus lapelius. Arsenas, stibis ir bismutas, kurie giminingi metalojidams, priešingai, trapūs ir gali būti sutrinami į miltelius. Cinkas pasidaro kalus tik 150° temperat. Pagal šią savybę elementai galima sustatyti tokia eile: Au, Ag, Cu, Sn, Pt, Pb, Zn, Fe, Ni; eilė prasideda kaliausiu metalu.

Metalai **tamprūs.** Atsparumas tempimui matuojamas kilogramų skaičiumi, kurį gali išlaikyti netrūkdama metalinė viela, turinti skerspjūvyje vieną kvadratinį milimetrą. Tamprumo atžvilgiu metalai sutvarkomi tokia eile: Fe 62, Cu 42, Pt 54, Ag 40, Au 27, Al 20, Zn 5, Pb 2. (Skaičiai čia reiškia įtempimą kg-mais į mm^2.).

Kietumas matuojamas pasipriešinimu, kurį metalas rodo brėžiamas kitu metalu. Kalis minkštas, kaip vaškas, o chromas toks kietas, kad brėžia stiklą.

Sarbiausiųjų metalų **lydymosi taškai** šie:

Gyvsidabris . .	—39°	Cinkas . . .	419°	Nikelis . .	1452°
Kalis . . .	62°	Stibis . . .	630°	Platina . .	1755°
Natris . . .	96°	Aliuminis . .	650°	Geležis(gryn.) .	1530°
Alavas. . .	232°	Magnis . .	651°	Manganas . .	1260°
Bismutas . .	271°	Sidabras . .	960°	Chromas . .	1520°
Kadmis . .	321°	Varis . .	1083°	Iridis . .	2225°
Švinas . . .	327°	Auksas . .	1062°	Volframas . .	2850°

Gyvsidabris — vienintelis metalas, kuris paprastoje temperatūroje skystas. Kalis ir natris lydosi žemiau vandens virimo taško, ir antro stulpelio metalai lengvai galima sulydyti Bunzeno liepsnoje. Metalų omsio, molibdeno, urano, volframo ir vanadžio lydymosi taškai ugštesni už platinos lydymosi tašką; ypač augštu lydymosi tašku pasižymi volframas.

Metalų gaminimo ir apdirbimo būdai žymiai pareina nuo jų **lakumo.** Lengvai destiliuojasi šie metalai: gyvsidabris — vir. tašk. 357°, kalis ir natris — vir. tašk. maždaug 700°, kadmis — vir. tašk. 770°, cinkas — vir. tašk. 950°. Elektros krosnyje galima paversti garais net mažiausiai lakūs metalai.

Sulydyti metalai tirpsta vieni kituose. Gautieji mišiniai vadinami **lydiniais** ir daugeliu atvejų turi kietų tirpinių savybes. Keletas metalų porų, pav., švinas ir alavas, tirpsta vienas antrame betkokia proporcija. Cinkas ir švinas tirpsta vienas antrame tik tam tikra proporcija, būtent 1,6 cinko dalys 100-te švino dalių. Lydinių spalvos nėra vidutinė sudedamųjų metalų dalių spalva. Pav., lydinys, susidedąs iš vario ir 30% alavo, visai baltas. Vario ir 30% cinko lydinys šviesiai geltonas. Nikelio lydinys, iš kurio kalami pinigai, turi 75% vario ir tik 25% nikelio; ir vis dėlto jis anaiptol ne vario spalvos. Prie sidabro galima pridėti 30% aukso, ir lydinys vis dėlto dar neįgis geltonos spalvos.

Kaikurios lydinių savybės galima išaiškinti paprastųjų tirpinių dėsniais. Metalo lydymosi taškas krinta, sulydžius jį su kitu. Daugeliu atvejų metalas lydinyje ne taip gerai veikiamas, **kaip grynas. Pav., aukso ir sidabro lydinio,** turinčio 25% sidabro, azoto rūgštis neveikia. Kad sidabrą veiktų šilta azoto rūgštis, sidabro lydiny: turi būti mažiausia 75% („kvartacija"). Auksas abiem atvejais lieka nepaveiktas. V a l k u m a s, šilimos ir elektros l a i d u m a i mažėja, įmaišius pašalinio metalo. Vario valkumą (tamprumą) ir elektros laidumą jau mažina net priemaišų pėdsakai.

Metalų lydiniai su gyvsidabriu vadinami **amalgamomis** (graik. *μάλαγμα*, — minkšta masė); ypač lengvai amalgamas sudaro lengvieji metalai. Iš paprastųjų metalų geležis sunkiausiai sudaro amalgamą.

Geras metalų **elektros laidumas** gana griežtai juos skiria nuo metalojidų. Laidumo laipsnis labai įvairus: pav., sidabras praleidžia elektrą dvidešimt sykių geriau negu gyvsidabris. Krintant temperatūrai, laidumas didėja; tuo naudojamasi temperatūroms matuoti. Platinos pasipriešinimo termometras susideda tik iš platinos vielos. Metalo pasipriešinimas, puolant temperatūrai, taip smarkiai mažėja, kad jo pasipriešinimo ma-

tavimu galima naudotis tiksliai temperatūrai nustatyti. Šioje lentelėje metalų laidumai išreikšti skaičiumi vielos metrų (1 mm². skerspjūvio), kuri 15° temperat. suteikia pasipriešinimą, lygų vienam omui:

Lietasis sidabras . .	62,89	Valkioji (vielinė arba plaktš) geležis . .	7,55
Prekybinis varis . .	57 40	Platina . . .	5,7—8,4
Lietasis auksas . .	46,30	Plienas . . .	5,43
Prekybinis aliuminis .	31,52	Švinas . . .	4,56
Valkiotasis (kočėtasis) cinkas	16,95	Gyvsidabris . .	1,049
Žalvaris . .	14,17		
Lietasis nikelis . .	7,59		

Pasipriešinimas gyvsidabrio stulpo 1 mm². skerspjūvio ir 1,063 m. ilgio 0° temperatūroj vadinamas omu ir yra elektros pasipriešinimo vienetas. Lygindami augščiau nurodytus skaičius su tais, kurie buvo duoti tirpiniams (236 pusl.), turime priminti, kad laidumui matuoti ėmėme stulpelį, kurio ilgis lygus 1 cm., o skerspjūvis — 1 cm²., taigi, skaičiai, reiškią tirpinių laidumus, yra 10.000 sykių didesni už augščiau nurodytos lentelės dydžius. Pav., normalus chloro vandenilio rūgšties tirpinys (238 pusl.) pagal minėtąją lentelę turi laidumą 0,0301, vadinasi, mažiau $^1/_{30}$ už gyvsidabrio laidumą.

Bendrieji chemiškieji metalų elementų santykiai. Kadangi metalų junginiai yra jonogenai, tai jų tirpiniai turi metalą jonų būklėj, išskyrus tą atveją, kai metalas yra sudedamoji kompleksinio jono dalis. Metalų jonų savybės pastovios, nepareidamos nuo iš prigimties neigiamų jonų, su kuriais jie sumišę. Tuo remiasi analizo metodai daugeliui elementų įrodyti. Antra vertus,chemiškos oksidų ir druskų savybės sausoje būklėje turi didelę reikšmę metalurgijoj.

Metalų elementams pobūdingos šešios chemiškosios savybės.

1. Metalai sudaro teigiamuosius druskų radikalus ir tirpiny egzistuoja savaimingai (savarankiškai) kaipo teigiamieji jonai (245 ir 308 pusl.).

2. Metalų oksidai ir hidroksidai šarminiai (308 pusl.).

3. **Tipingų** metalų halogenų junginiai mažai tesihidrolizuoja vandenim arba visai nesihidrolizuoja.

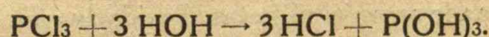
Šias tris savybes turi v i s i metalai, ir jos sudaro pagrindą metalams skirti nuo metalojidų. Trys kitos savybės pobūdingos daugeliui metalų, bet nė viena jų netinka visiems metalams.

4. Kaikurie metalų oksidai arba hidroksidai rodo ir šarmines ir rūgščių reakcijas, kaip antai cinko hidroksidas (308 pusl.). Kiti gi metalų oksidai išimtinai rūgščių pobūdžio, pav., mangano heptoksidas (309 pusl.). Taigi metalas taip pat gali sudaryti s u d e d a m ą j ą neigiamojo radikalo paprastos druskos d a l į (ZnO_2'', MnO_4').

5. Kaikurių metalų druskos jungiasi su kitų metalų druskomis, gamindamos kompleksines druskas. Čia priklauso kompleksiniai cijanidai, kaip antai $K.Ag(CN)_2$ ir $K_4Fe(CN)_6$. Čia metalas sudaro sudedamąją neigiamojo kompleksinės druskos radikalo dalį ir dėl to pasitaiko anijone, pav., $Ag(CN)_2$ arba $PtCl_6''$.

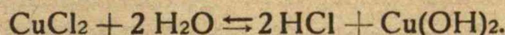
6. Kaikurie metalai sudaro sudedamąsias kompleksinių katijonų dalis. Pav., sumaišius sidabro druską su amonio hidroksidu, susidaro teigiamasis jonas sudėties $Ag(NH_2)_2^{\cdot}$.

Halogenų junginių hidrolizas, kaipo metalų nuo metalojidų atskyrimo pažymys. Esame matę, kad fosforo (363 pusl.), sieros (303 pusl.), silicio (418 pusl.) ir kitų metalojidų halogenų junginiai hidrolitiškai suskaidomi; čia susidaro halogeno vandenilio junginys ir rūgštis:



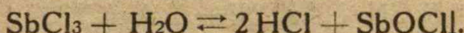
$$PCl_3 + 3\,HOH \rightarrow 3\,HCl + P(OH)_3.$$

Antra vertus, tie elementai, kurių halogenų junginiai hidrolitiškai **nesuskaidomi** arba tik iš dalies tesuskaidomi, yra metalai. Pav., natrio chloridas vandens nepastebimai skaidomas; vario chloridas, lygiai kaip ir vario sulfatas (251 pusl.), tik silpnai hidrolizuojasi, bet šis tirpinys turi aiškiai rūgščią reakciją:



$$CuCl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,HCl + Cu(OH)_2.$$

Stibio ir bismuto chloridai žymiai skaidosi:



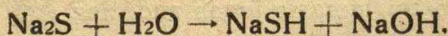
$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,HCl + SbOCl\downarrow.$$

Šis tirpinys reiškia stipriai rūgščią reakciją. Taigi, stibio chloridas virsta stibio oksichloridu, t.y. bazine druska. Bet m e t a l ų halogenų junginių hidrolizas, priešingai **metalojidų** halogenų junginių hidrolizui, yra apverčiamas procesas.

Metalų halogenų junginių hidrolizas didėja, kylant temperatūrai ir didėjant tirpinio praskiedimui; jis ypačiai gerai vyksta, vienam hidrolizo produktų iškritus.

Iš hidrolizo produktų ypač halogenų vandenilio rūgštys stipriai disocijuotos jonais, o metalų šarmų teatskelia tik nedaug OH jonus. Tuo ir galima išaiškinti tas faktas, kad hidrolizas labai greit sustoja. Taigi, šis metalų elementų kriterijus yra tik kitoks išreiškimas stipresniam ar silpnesniam metalų hidroksidų bazişkumui (palyg. pirmesnįjį straipsnį, 2 punktą).

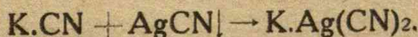
Druskos, susidariusios iš silpnų rūgščių radikalų ir stiprių šarmų metalų, vandens gerai hidrolizuojamos. Pav., natrio sulfidas skaidomas pusiau. Bet šis tirpinys turi stiprią šarminę reakciją, nes H_2S — labai silpna rūgštis:



$$Na_2S + H_2O \rightarrow NaSH + NaOH.$$

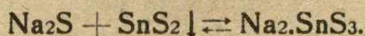
Taigi, viską sutraukę, galime pasakyti: šarminę reakciją turi tirpinys druskos, susidedančios iš aktingojo metalo ir silpnos rūgšties radikalo; rūgščią reakciją turi artimo metalojidams ar neaktingo metalo ir stiprios rūgšties radikalo druskos tirpinys. Druskos, susidedančios iš silpnos rūgšties radikalo ir silpno šarmo metalo, dažnai visiškai hidrolizuojasi; to pavyzdžiai — aliuminio karbonatas ir amonio silikatas. Susidariusysis tirpinys turi rūgščią ar šarminę reakciją, pareidamas nuo to, kiek rūgštis arba šarmas tirpingi ir stiprūs. Pav., amonio sulfidas reaguoja šarmiškai.

Kompleksinių rūgščųi druskos. Kompleksinės druskos gaunamos betarpiškai sujungus dvi druski. Pavyzdžiui, turime cijanidus sudėties $K.Ag(CN)_2$ (kalio sidabro cijanidas), $K.Cu(CN)_2$ (kalio vario cijanidas) ir $K_4.Fe(CN)_6$ (kalio geležies (2) heksacijanidas):



$$K.CN + AgCN\downarrow \rightarrow K.Ag(CN)_2.$$

Visai panašiu būdu susidaro kompleksiniai arseno, stibio ir alavo sieros junginiai; pav., natrio sulfostanatas Na_2SnS_3:



$$Na_2S + SnS_2\downarrow \rightleftarrows Na_2.SnS_3.$$

Prie kompleksinių druskų taip pat priklauso daugelis aukso bei platinos druskų, pav., K_2PtCl_6 (kalio platinos chloridas), $H_2.PtCl_6$ (platinos chloro vandenilio rūgštis) ir $Na.AuCl_4$ (natrio aukso chloridas). Kiekvienu atveju vienos pirmykščių druskų metalas yra sudedamoji anijono dalis. Visai analogiškas junginys yra silicio floro vandenilio rūgštis (419 pusl.), tik SiF_4 nėra druska ir silicis nėra metalas.

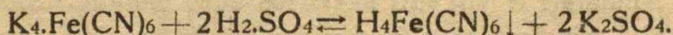
Šie junginiai pobūdingi tuo, kad, jiems bėsant jonų būklėj, tauresnis metalas sudaro sudedamąją kompleksinio anijono dalį, kaip junginiai $Ag(CN)_2'$, SnS_3'', $PtCl_6''$. Jie elgiasi daugeliu atžvilgių, kaip paprastos druskos, pav., bereaguodami su kitomis druskomis:



$$K_4.Fe(CN)_6 + 2\,Zn.SO_4 \rightleftarrows Zn_2Fe(CN)_6\downarrow + 2\,K_2SO_4.$$

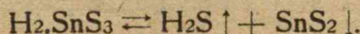
Tuo kompleksinių rūgščių druskos skiriasi nuo dvigubų druskų. Dvigubos druskos taip pat susidaro, besijungiant dviem paprastom druskom, bet tirpiny jos tuojau vėl skaidosi į paprastąsias druskas ir jų jonus. Tačiau iš tikrųjų, skirtumas tarp kompleksinių ir paprastųjų druskų nėra griežtas. Visi kompleksiniai jonai sudaro bent pėdsakus paprastesnių jonų, ir daugelis skaidosi gana žymiais kiekiais. Antra, dvigubosios druskos koncentruotuosiuose tirpiniuose turbūt dažnai sudaro kompleksinius jonus.

Kaikurių kompleksinių rūgščių druskos reaguoja su kitomis rūgštimis, gamindamos laisvą kompleksinę rūkgštį, pav.:



$$K_4.Fe(CN)_6 + 2\,H_2.SO_4 \rightleftarrows H_4Fe(CN)_6\downarrow + 2\,K_2SO_4.$$

Bet daugeliu atvejų šios rūgštys būna nepastovios: pav., kompleksinių cijanidų rūgštys išskiria HCN (cijano rūgštį), o kompleksinių sieros junginių rūgštys — sieros vandenilį:



$$H_2.SnS_3 \rightleftarrows H_2S\uparrow + SnS_2\downarrow.$$

Tačiau kompleksinės halogėnų rūgštys, kaip natai $H_2.PtCl_6$ ir $H. AuCl_4$, yra pastovios ir gana stiprios rūgštys.

Metalų elementų klasifikacija pagal chemišką jų giminingumą. Metalų elementų suskirstymas grupėmis paremtas perijodine sistėma. Mes, aprašydami metalų elementus, tolimesniuosiuose skyriuose suskirstysime į vienuolika grupių.

1. **Šarminiai metalai.** Litis, natris, kalis, rubidis, cezis (ir radikalas amonis $NH_4^{\cdot}$). Šie metalai vienavalenčiai, ir jų oksidai bei hidroksidai turi stipriai bazines savybes. Jų druskos su stipriomis rūgštimis tirpiny nesihidrolizuoja.

2. **Šarminiai žemės metalai.** Kalcis, stroncis, baris ir radis. Šie metalai visuose savo junginiuose dvivalenčiai. Jų oksidai ir hidroksidai stipriai bazinio pobūdžio, bet šie (hidroksidai) ne taip lengvai tirpsta vandeny, kaip pirmosios grupės hidroksidai. Jų druskos su stipriomis rūgštimis nėra hidrolizuotos.

3. **Varis, sidabras ir auksas.** Šie metalai stovi dešinėj antrojo perijodinės lentelės stulpelio pusėj (213 pusl.). Jų giminingumas su savo kaimynais metalais gana tolimas. Kiekvienas šių elementų sudaro junginius, kuriuose jis vienavalentis, nors vario ir aukso valentingumas paprastesniuosiuose savo junginiuose lygus atitinkamai dviem ir trims. Vario ir aukso oksidai bei hidroksidai turi silpnai bazines savybes, o sidabras — žymiai stipresnes.

4. **Berilis, magnis, cinkas, kadmis ir gyvsidabris.** Tai metalai, kurie stovi dešinėj trečiojo stulpelio pusėj; jie dvivalenčiai. Bet givsidabris sudaro eilę junginių, kuriuose jis vienavalentis. Jų oksidai ir hidroksidai turi silpnai bazines savybes, stipriausio bazinio pobūdžio — magnis.

5. **Aliuminis ir visi kiti ketvirtos eilės metalai.** Šios grupės metalai trivalenčiai, o jų oksidai bei hidroksidai turi silpnai bazines savybes. Aliuminio hidroksidas turi taip pat ir rūgščių savybes.

6. **Germanis, alavas, švinas ir titano grupė.** Pagal savo padėtį perijodinėje sistėmoje, visi šie metalai keturiavalenčiai ir dvivalenčiai; ypač švinas dvivalentis paprastesniuosiuose sa-

vo junginiuose. Oksidai ir hidroksidai turi silpnai bazinį pobūdį, o stiprių bazių (šarmų) atžvilgiu jie elgiasi, kaip rūgštūs oksidai.

7. **Arsenas, stibis, bismutas ir vanadžio grupės metalai.** Šie elementai, panašiai į azotą ir fosforą, sudaro dvi eiles junginių, kuriuose jie trivalenčiai ir penkiavalenčiai. Rūgščios oksidų ir hidroksidų savybės, kurios jau buvo pastebėtos prieš juos esančios grupės metaluose, čia dar ryškiau pasireiškia. Abu arseno oksidai turi beveik visiškai rūgštų pobūdį, o kitų elementų pentoksidai — taip pat išimtinai rūgščių anhidridai. Trijoksidai silpnai baziniai, ir jų druskos stipriai vandens hidrolizuojamos.

8. **Chromas, molibdenas, volframas ir uranas.** Šie elementai, būdami kairėj septintosios eilės pusėj, pareiškia labai įvairų valentingumą, bet didžiausias visų valentingumas lygus 6. Oksidai sudėties CrO ir Cr_2O_3, kuriuose elementai dvivalenčiai ir trivalenčiai, turi bazinį pobūdį. Oksidai pavidalo CrO_3, kuriuose elementas šešiavalentis, panašiai į sieros trijoksidą, yra rūgščių anhidridai.

9. **Manganas.** Tai — vienintelis aštuntos eilės elementas, kuris dar nebuvo svarstytas; jis sudaro kelias eiles junginių, kuriuose jo valentingumas yra tarp 2 ir 7. Iš bazinio oksido MnO išvedamose druskose manganas turi griežtai metalines savybes. Didžiausio valentingumo oksidas Mn_2O_7 yra rūgšties anhidridas.

10. **Geležis, nikelis ir kobaltas.** Šie metalai sudaro silpnai bazinius oksidus. Geležis sudaro dvi dideles junginių eiles, kuriuose ji dvivalentė ir trivalentė. Vienoje eilėje geležis primena manganą ir cinką, antroje — turi panašumo į aliuminį. Kobaltas ir nikelis daugume savo junginių — dvivalenčiai elementai.

11. **Paladis ir platina.** Šios grupės metalai chemiškai mažai aktingi, ir jų junginiai šildomi lengvai skaidosi. Drauge su auksu, sidabru ir gyvsidabriu jie sudaro vadinamuosius tauriuosius metalus.

Metalai gamtoje. Kaikurie metalai užeinami gamtoje palaidi, pav., auksas, sidabras, platina, varis, gyvsidabris, bismu-

tas, stibis ir arsenas (žiūrėk 273 pusl.). Bet didžiausi metalų kiekiai gaunami iš jų junginių — **rūdžių**. Rūdžių grupės, kurios metalų gaminimui turi ypatingos svarbos, yra k o l č e d a n a i, blizgučiai (žibučiai), a p g a v i k a i (Blenden) ir o k s i d a i.

Geležies, mangano, cinko, vario ir aliuminio **oksidai** — svarbūs mineralai ir turi ypatingos reikšmės metalams gauti.

Metalai, kurių gaunama iš rūdžių — **sulfidų**, yra geležis, nikelis, kobaltas, stibis, švinas, kadmis, cinkas ir varis.

Karbonatų pavidalu randami ištisi kalnai kalcio ir magnezijos. Tokio pat pavidalo užtinkama ir daugelis kitų metalų: manganas, magnis, baris, stroncis ir geležis.

Netirpstančių **sulfitų** pavidalu plačiai užeinami švinas, baris, stroncis ir kalcis.

Sunkiųjų metalų **halogenų junginiai** nėra gamtoje labai išsiplatinę, tik sidabro chlorido (Hornsilber — ragų sidabro) randama daugėliau (pav., Peroje, Čilyje, Meksikoje). **Natrio chloridas** ir **kalio chloridas** sudaro druskos klodus; iš **floridų** nepaprastai išsiplatinęs kalcio floridas CaF_2; krijolitų $3NaF.AlF_3$ naudojamasi kaip tirpikliu molžemiui, aliuminį gaminant.

Gamtoje esą silikatai labai gausūs, bet metalams gauti jais retai tesinaudojama.

Metalų gavimas iš rūdžių. Mokslas apie metalų gavimą iš rūdžių vadinamas **metalurgija.** Jei turima reikalo su palaidu metalu, tai gavimo procesas paprastas: reikia tik išlydyti metalas iš gyslotos uolienos (žiūrėk 273 pusl.). Dažnai į uolieną pridedama lydomųjų priemonių (žiūr. 430 pusl.), kurios jungiasi su uoliena, gamindamos **gelžuonis** (šlaką). Gelžuonys paprastai yra mišinys iš lydytų silikatų, kurie nesimaišo su išlydytu metalu; to dėliai atskyrimas vyksta be sunkumų. Jei rūdys junginys, tai metalui atpalaiduoti reikia pridėti medžiagos, kuri galėtų jungtis su likusiąja sudedamąja dalimi. Proceso smulkmenos pareina nuo įvairių aplinkybių. Lakūs metalai, pav., cinkas ir gyvsidabris, nudestiliuojami ir kondensuojami. Nelakūs meta-

lai, kaip antai varis ir geležis, susirenka ant krosnies dugno ir nuleidžiami.

Rūdys, kurios yra metalų **oksidai,** daugiausia redukuojamos angliu kaitinant. Tai tinka geležies ir vario oksidams. Kaikurių oksidų anglis neredukuoja paprastoje metalurginėje krosnyje. Čia priklauso kalcio, stroncio, bario, magnio, aliuminio ir chromo grupės oksidai. Elektros krosnies temperatūroje galima ir šie metalai lengvai redukuoti, bet čia susidaro karbidai. Tad metalai galima lengviau gauti kitais būdais. Paskutiniu laiku kaikuriems metalams gauti mažu maštabu naudojamasi mišiniu iš metalo oksido miltelių ir smulkiai sutrinto aliuminio, kuris užsidega vienoj vietoj ir pats toliau dega, nes, degant aliuminiui, atsipalaiduoja tiek šilimos, kad degimas išsiplečia. Šiuo būdu galima labai lengvai gauti geležis, magnis, chromas. Toks gavimo būdas vadinamas a l i u m i n o t e r m i j a. Laboratorijoje kilniųjų metalų oksidai dažnai redukuojami, kaitinant vandenilio srovėje.

Metalų **karbonatai,** iš pradžios stipriai kaitinant, paverčiami į oksidus: $FeCO_3 \rightleftarrows FeO + CO_2\uparrow$, o paskui oksidas apdirbamas vienu nurodytųjų metodų.

Sulfidai pirmiau deginami (palyg 284 pusl.) ir, tokiu būdu, paverčiami oksidais.

Metalų chloridai ir floridai galima suskaidyti, kaitinant su metaliniu natriu. Seniau šiuo būdu buvo gaminamas magnis ir aliuminis. Paskutiniu laiku metalams gauti didelę reikšmę įgavo lydytųjų chloridų arba kitų tinkamų junginių **elektrolizas.** Dabartiniu laiku aliuminio labai daug gaunama, elektrolizuojant oksido tirpinį lydytame krijolite.

Metalų junginiai: oksidai ir hidroksidai. Oksidai gaunami, deginant metalą, kaitinant nitratus (palyg. 346 pusl.), karbonatus (palyg. 381 pusl.) arba hidroksidus: $Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaO + H_2O\uparrow$. Jie praktiškai netirpsta vandeny, nors šarmų ir šarminiai žemės oksidai su vandeniu tuoj sudaro hidroksidus. Aukso, platinos, sidabro ir gyvsidabrio oksidai, priešingai kitų metalų oksidams, skaidosi kaitinami; iš šių oksidų lengviausiai skaidosi aukso oksidas, o sunkiausiai — gyvsidabrio oksidas. Ir

metalojidai, ir metalai dažnai sudaro keletą oksidų. Išskyrus vario (1) oksidą ir aukso pusdeginį, vienavalenčių metalų oksidai, pav. K_2O, turi stiprias bazines savybes. Dvivalenčių metalų oksidai MgO, CaO ir t. t. taip pat bazinio pobūdžio. Iš visų bazinių oksidų mažiausiai turi bažiškumo trivalenčių metalų oksidai pavidalo Al_2O_3. Oksidai SnO_2, Sb_2O_5, CrO_3, Mn_2O_7 ir panašios sudėties, kuriuose metalų valentingumai tarp 4 ir 7, daugiausia turi rūgščių savybes. Tie patys elementai dažnai sudaro kitus žemesnius oksidus, kurie yra baziniai.

Šarminių metalų ir šarminių žemės metalų **hidroksidai** susidaro iš oksidų ir vandens. Jie taip pat susidaro dvilinku skaidymuosi, veikiant tirpstančiam hidroksidui kokią nors druską (palyg 265 pusl.). Visi hidroksidai, išskyrus šarminių metalų hidroksidus, kaitinami nustoja vandens ir virsta oksidais. Kaikuriais atvejais hidroksidai, panašiai į ortofosforo rūgštį, nustoja vandens laipsniškai. Taip antai, iš švino hidroksido $Pb(OH)_2$ susidaro iš pradžios hidroksidas $Pb_2O(OH)_2$, paskui $Pb_3O_2(OH)_2$ ir galiausiai PbO. Šarminių ir šarminių žemės metalų hidroksidai tirpsta vandeny, visi kiti hidroksidai vandeny mažai tetirpsta. Gyvsidabrio ir sidabro hidroksidai labai nepastovūs, jei jie, iš viso, ekzistuoja. Išdžiovinus šiuodu hidroksidu, visuomet gaunami atitinkamieji oksidai.

Metalų junginiai: druskos. Kiekvienas metalas, aplamai, jungiasi su kiekvienu rūgšties radikalu, gamindamas druskas. Druskas galime tvarkyti pagal jų rūgščių radikalus.

Chloridai galima gauti veikiant chloru metalą (palyg. 112 pusl.), arba, veikiant kartu chlorui ir angliui oksidą (palyg. 417 pusl.). Šiuo pastaruoju būdu gaminamas chromo chloridas. Be to, chloridai taip pat galima gaminti iš metalo ir druskos rūgšties arba oksido, hidroksido arba iš druskos ir druskos rūgšties. Didesnė dalis chloridų tirpsta vandeny. Sidabro chloridas, gyvsidabrio (1) chloridas ir vario (1) chloridas beveik visai netirpsta, o švino chloridas sunkiai tirpsta. Daugumas metalų chloridų tirpsta nesiskaidydami, bet trivalenčių metalų chloridai, kaip antai, aliuminio chloridas ir geležies chloridas (palyg. 250 pusl.), hidroliziškai suskaidomi. Kaikurių dvivalenčių metalų, kaip

antai magnio, kalcio ir cinko chloridai, kaitinami su vandeniu, hidrolizuojasi. Daugumas chloridų karštyje pastovūs, bet taurųjų metalų chloridai, ypač aukso ir platinos, skaidosi, išskirdami chlorą. Chloridai priklauso prie lakiausiųjų metalų druskų, ir dėl to jais naudojamasi metalų spektrui gaminti ir garų tankumui nustatyti. Kaikurie metalai sudaro keletą chloridų, pav.: $FeCl_2$, $FeCl_3$, indis sudaro chloridus $InCl$, $InCl_2$ ir $InCl_3$.

Sulfidai susidaro tiesiog iš metalo ir sieros arba veikiant sieros vandeniliui ar kokiam nors tirpstančiam sulfidui atitinkamos druskos tirpinį (palyg. 280 pusl.). Kaikuriais atvejais jie taip pat gaunami, redukuojant sulfato angliu. Sulfidai, išskyrus šarminių metalų sulfidus, tik mažai tetirpsta vandeny. Aliuminio ir chromo sulfidai visiškai susiskaido vandeniu, virsdami hidroksidais, o šarminių žemės metalų sulfidai hidrolizuojasi tik iš dalies.

Kaikurie metalai sulydyti ištirpina anglį, kuris atšalęs išsiskiria grafito pavidalu. Šia savybe pasižymi platina ir geležis. **Karbidai** paprastai susidaro elektros krosnyje iš metalo oksido ir anglio (palyg. 388). Kaikurie karbidai skaidosi vandeniu, kaipo kalcio karbidas, gamindami hidroksidus ir anglio vandenilius. Prie šios grupės priklauso ličio karbidas Li_2C_2, bario karbidas BaC_2, stroncio karbidas SrC_2, aliuminio karbidas Al_4C_3, mangano karbidas MnC ir kalio bei berilio karbidai. Kitų karbidų vanduo neveikia, pav.: molibdeno karbido CMo_2 ir chromo karbido Cr_3C_2.

Nitratai gaminami bendraisiais druskų gavimo būdais. Jie visi lengvai tirpsta vandeny.

Sulfatai tap pat gaminami bendrais druskų gaminimo būdais, o kaikuriais atvejais — oksiduojant sulfidus. Išskyrus švino, bario ir stroncio sulfatus, jie visi tirpsta vandeny; kalcio sulfatas menkai tetirpsta.

Karbonatai gaminami irgi paprastais druskų gaminimo būdais. Išskyrus kalio ir natrio karbonatą, jie visi sunkiai tirpsta vandeny. Aliuminio ir alavo hidroksidai tokios silpnos bazės, kad šie metalai nesudaro pastovių karbonatų (palyg. 5 pusl.),

Fosfatų ir silikatų gaminimui taip pat taikomi bendrieji būdai. Išskyrus natrio ir kalio druskas, visi fosfatai ir silikatai netirpsta.

Bazių ir druskų tirpingumas. Kaikurių druskų tirpumas įvairiomis temperatūromis jau buvo augščiau nurodytas (98 pusl). Knygos gale duota lentelė rodo daugelio (142) junginių tirpumą 18° temperat. Kiekviename ketvirtainyje yra du skaičiai, rodą tirpumą junginio, kurio katijonas nurodytas stačiojoj **(vertikalinėj) eilėj viršuj**, o anijonas — gulsčiojoj (horizontalinėj) eilėj iš šono. Jei druska sudaro hidratus, tai tirpumo skaičius liečia 18° temperat. pastovų hidratą. **Viršutinis skaičius** rodo. kiek gramų bevandenės druskos tirpsta 100-te cm^3 vandens. **Apatinis skaičius** rodo, kiek molių viename litre prisotinto tirpinio, vadinasi, jis nurodo moliarinį tirpumą. Sunkiai tirpstantiems junginiams nurodytieji dydžiai nėra tikslūs, bet jais galima naudotis įvairių medžiagų tirpumui lyginti. Labai maži tirpumo dydžiai sutrumpinami, pav. $0{,}0_34 = 0{,}0000004$.

Žemiau patiekti skaičiai reiškia dviejų sunkiai tirpstančių medžiagų ir trijų rūgščių druskų tirpumą 18° temper. (gramų skaičius 100-te cm^3 vandens):

Gyvsidabrio (1) chloridas	$0{,}0_32$	Natrio bikarbonatas	9,6
(moliarinis tirpumas	$0{,}0_41$)	Kalio bikarbonatas	26,1
Gyvsidabrio (1) jodidas	$0{,}0_44$	Kalio bisulfatas	50,0
(moliarinis tirpumas	$0{,}0_51$).		

Iš lentelės matyti, kad tirpumo laipsnis nepaprastai įvairus; kaikurie junginiai, kaip antai cinko chloridas ir bario jodidas, gerai tirpsta; kiti, kaip antai kalio chloridas ir bario chloratas, netaip gerai, dar kiti, kaip antai kalcio hidroksidas ir kalcio sulfatas, mažai tetirpsta, o galiausiai tokios druskos, kaip kalcio oksalatas (CaC_2O_4) ir bario chromatas, beveik visai netirpsta. Bet iš lentelės taip pat matyti, kad ir netirpstančiųjų druskų tirpumo skirtumai toki dideli, kaip ir tirpstančiųjų.

Druskų hidratų sudėtis.

	K	Na	Li	Ag	Ba	Sr	Ca	Mg	Zn	Cd	Cu	Pb
Cl . .	0e	0e	0e	0e	2l	6ef	6z	6z	1½z	2½ef	2	0e
Br . .	0e	0e	0e	0e	2l	6z	6z	6z	2z	4ef	4ef	0e
J . .	0e	0e	0e	0e	2z	6z	0z	8z	0z	0l	—	0e
NO_3 .	0l	0l	0z	0l	0l	4ef	4z	6z	6z	4z	6z	0l
ClO_3 .	0l	0l	0z	0l	1l	5z	2z	6z	6z	2z	6z	1l
BrO_3 .	0l	0l	0z	0l	1l	1l	1l	6ef	6z	2l	6l	1l
JO_3 .	0l	3ef	0z	0l	1l	6ef	6ef	4l	2l	0l	1l	0l
$C_2H_3O_2$	0z	3z	0z	0l	1l	½l	2z	4z	3l	3z	1l	3l
SO_4 .	0e	10ef	0e	0l	0e	0e	2l	7ef	7ef	2⅔l	5l	0e
CrO_4 .	0e	10ef	2l	0l	0e	0e	1l	7ef	—	—	—	0e
C_2O_4 .	1l	0l	0l	0l	1l	0e	1l	2l	2l	3l	1l	0l
CO_3 .	1½z	10ef	0l	0e	0ef	9l	0l	3ef	0l	0l	—	0l

Žinomesniųjų druskų hidratai. Patiektoje lentelėje skaičiai rodo, kiek vandens molekulų yra hidratuose, kurie iškrinta iš druskų tirpinių 18° temperat. Raidė *„e"* reiškia, kad junginys k a i t i n a n t pastovus, raidė *l* — junginio pastovumą o r e, raidė *z* — t i r p s t a n č i ą druską; o *ef* reiškia, kad hidratas ore savaime nustoja krištolinio vandens, t. y. išgarina.

Izomorfizmas. Daug panašios chemiškos sudėties junginių dažnai krištolėja ta pačia krištolų sistėma ir yra beveik vienodos krištolų lyties. Krištolų lytis išreiškiama ašių kampų skaičiumi ir kristalografinių ašių ilgių santykiu. Pasirodė, kad panašios chemiškos sudėties ir vienoda krištolų lytim krištolėją junginiai turi savybę iš maišytų tirpinių iškrištolėti į m i š r u s k r i š t o l u s, kurių sudėtis pareina nuo abiejų medžiagų kiekių santykių tirpinyje. Taip pat pastebima, kad junginio krištolas, kuris įdedamas į persotintą kito junginio tirpinį, auga.

Medžiagos, kurių krištolų lytys beveik vienodos ir kurie sudaro mišrus krištolus su kitėjančiu abiejų medžiagų kiekių santykiu, vadinamos. **izomorfiniais junginiais** (graik. ἴσος, — **vienodas**; μορφή — forma, lytis). Pav., kalio permanganatas $KMnO_4$ ir kalio perchloratas $KClO_4$ krištolėja rombine sistėma vienodų kampų lytimis (palyg. 87 pusl.); iš tirpinio, turinčio abi šias druskas, pasigamina tik vienos lyties krištolai, susi-

dedą iš abiejų medžiagų. Kalio jodidas ir amonio jodidas krištolėja šeštainiais (kūbais), ir todėl turi visiškai vienodus kampus. Jie krištolėja kartu iš tirpinio, turinčio abi druski. Taigi, abi šios druskos izomorfinės.

Kadangi taisyklingos krištolų sistėmos kampai ir ašių santykiai visuomet vienodi, tai turėtų išeiti, kad visi analoginės chemiškos sudėties junginiai, kurie krištolėja šia sistėma, gali sudaryti mišrus krištolus. Bet mes žinome, kad NaCl ir KCl to nedaro. Turi būti įvykdyta dar kita sąlyga: molekulinis abiejų junginių tūris (žiūrėk 310 pusl.) turi būti beveik vienodas. Taigi, kad galėtų pasigaminti izomorfiškai mišri krištolai, turi būti įvykdytos trys sąlygos: 1) analoginė chemiška sudėtis, 2) analoginė krištolų lytis (beveik vienodi ašių kampai ir ašių santykiai), 3) beveik vienodas molekulinis tūris.

Mišrumas gali būti v i s i š k a s arba a p r i b o t a s. Dažnai medžiagos, grynos esančios įvairių krištolų lyčių, vis dėlto sugeba sudaryti mišrus krištolus. Mišrų krištolų lytys tada atitinka vyraujančios mišrame krištole sudedamosios dalies krištolų lytis; tai vadinama i z o d i m o r f i z m u, pav. $NiSO_4 . 7H_2O — COSO_4 . 7H_2O$. Yra taip pat žinomas ir izotrimorfizmas, pav. druskų poroj $KHSO_4$ — NH_4HSO_4. Aplamai, tokis atsitikimas vadinamas i z o p o l i m o r f i z m u.

Nagrinėdami toliau metalų junginius, dažnai susidursime su izomorfizmo pavyzdžiais. Daugelio dvivalenčių metalų sulfatų hidratai, kaip antai $ZnSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 7H_2O$ ir t.t., priklausą prie rombinės sistėmos, sudaro izomorfinę eilę junginių, vadinamų k u p a r o s a i s (vitrijoliais).

Alūnai taip pat sudaro svarbią izomorfinę taisyklingosios sistėmos eilę. Iš mineralų žinomą izomorfinę porą sudaro švino sulfidas (PbS) ir sidabro sulfidas (Ag_2S), tad švino blizgutis beveik visuomet turi izomorfinę sidabro sulfido priemaišą.

Kalcio karbonatas ir natrio nitratas kad ir yra vienodos krištolų lyties, tačiau nesudaro mišrų krištolų, nes jie neturi analoginės chemiškos sudėties. Tiksliai žinoti izomorfizmas chemikui praktikui labai naudinga. Jis įgalina iš anksto nusakyti galimas priemaišas tų metalų, kurie atrodo homogeniški; tai brangintina priemonė chemiškiems junginiams atskirti ir valyti, nes visos neizomorfinės medžiagos perkrištolinant gali būti atskiriamos nuo valomojo junginio. Izomorfiniai gi junginiai

galima lengvai atskirti, pavertus juos kitais junginiais, kurie šių savybių neturi.

Kaikurie chemikai izomorfinius mišinius laiko kietais tirpiniais.

Pratimai:

1. Palyginkite normalaus natrio šarmo ir normalios acto rūgšties elektros laidumą su vario elektros laidumu. Kokio ilgio turi būti vario viela, turinti tą patį pasipriešinimą, kaip 1 cm. kiekvieno šių dviejų tirpinių, jei abu skerspjūviai vienodi?

2. Ką reiškia pasakymas, kad oksidas stipriai arba silpnai bazinis, ar kad jis rūgštinis (444 pusl.)?

3. Kurią reikšmę turi tas pats posakis, taikomas hidroksidams?

4. Palyginkite moliarinį šarminių žemės metalų: a) halogenų junginių, b) karbonatų, c) oksalatų tirpumą 18^0 temperatūroj ir nurodykite santykį tarp tirpumo ir atominio svorio.

5. Kokia moliarinė chloro jono koncentracija (palyg 91 pusl.) prisotintuose sidabro chlorido ir švino chlorido tirpiniuose 18^0 temperat., spėjant, kad jonizacija šiuose praskiestuose tirpiniuose visiška?

6. Kuo skiriasi kompleksinių rūgščių, kaip antai platinos chloro vandenilio rūgšties (H_2PtCl_6), savybės nuo rūgščių druskų savybių?

XXX SKYRIUS.

Šarminiai metalai: kalis ir amonis.

Šarminiai metalai. Šie metalai sudaro tolyginę grupę, ir atitinkamieji jų junginiai labai panašūs vienas į kitą. Paduotoje lentelėje nurodyta keletas fiziškų šarminių metalų konstantų:

	Atomin. svoris	Lyginam: svoris.	Lydymosi taškas.	Virimo taškas.
Litis. . .	6,94	0.53	186°	Augšč. raud. įkait. temper.
Natris . .	23,00	0,97	95,6°	742°
Kalis . .	39,10	0,87	62,5°	667°
Rubidis . .	85,5	1,53	38,5°	. . .
Cezis . .	132,8	1,87	26,5°	270°

Iš lentelės matome, kad lyginamieji elementų svoriai, didėjant atominiam svoriui, didėja, o lydymosi taškas ir virimo taškas mažėja (palyg. 311 pusl.). Aplamai, panašūs taisyklingumai matomi visose fiziškosiose šarmų metalų ir jų junginių savybėse.

Bendrieji chemiški šarminių metalų pažymiai. Šarminiai metalai yra aktingiausi chemišku atžvilgiu metalai; jų aktingumas didėja, didėjant atominiam svoriui, taigi cezis aktingiausias visų metalų. Tikką perpjautas kiekvieno šių metalų paviršius ore tuojau tamsėja. Beveik negalima suspėti pastebėti metalinės jų išvaizdos. Visi šarminiai metalai smarkiai reaguoja į vandenį, išskirdami vandenilį (palyg. 54 pusl.). Susidarę tuo metu metalų hidroksidai — nepaprastai stiprios bazės. Ličio hidroksidas — palyginti, silpniausia bazė. Bevandenių metalų

hidroksidai kaitinami nesusiskaido, o visų kitų metalų hidroksidai sunkiau ar lengviau nustoja vandens. Visi šarminiai metalai, matyt, sudaro su vandeniliu junginius, kurių pastoviausias — ličio junginys. Bet vandenilio junginiai, priešingai metalojidų junginiams, nėra jonogenai, tad jie, tirpdami vandeny, ir nesudaro rūgščių. Šarminiai metalai visuose savo junginiuose vienavalenčiai.

Ši grupė galima suskirstyti dviem pogrupiais. Kalio, rubidžio ir cezio junginiai tarp savęs labai panašūs, o natrio ir ličio junginiai kartais žymiai skiriasi fiziškosiomis savybėmis. Kalio grupės chloridai krištolėja šeštainiais (kūbais) ir visais santykiais sudaro mišrus krištolus. Taigi, jie izomorfiški. Tą pat galime pasakyti ir apie bromidus ir jodidus. Natrio chloridas taip pat krištolėja šeštainiais, bet jis su kalio grupės chloridais mišrų krištolų nesudaro. Kai dėl ličio hidroksido, tai jis tirpsta sunkiau, kaip kitų metalų hidroksidai. Litis taip pat sudaro sunkiai tirpstantį karbonatą ir fosforą; tad šiuo atžvilgiu jis primena magnį ir skiriasi nuo visų kitų šios grupės narių.

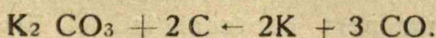
Amonio junginius mes nagrinėsime su kalio junginiais, nes jie į juos panašiausi.

Kalis.

Kalis gamtoje. Kalingieji silikatai, kaip lauko špatas ir žėrutis, yra svarbios sudedamosios vulkaninių uolienų dalys. Iš šių uolienų subyrėjimo produktų gaunamas reikalingas augalams kalis. Bet šie junginiai dar nesudaro šaltinio kalio junginiams gaminti. Viršutiniai akmens druskų sluoksniai (žiūrėk žemiau) turi kalio chloridą (silviną) ir kalio chlorido su kitomis druskomis junginius, ir iš jų gaunama dauguma kalio junginių. Dalis mūsų kalio nitrato yra valyta Indijos salietra. Kalio sulfatas taip pat yra druskos klodų sudedamoji dalis; jis vartojamas trąšomis. Kalio druskų esama jūros vandeny (žiūrėk XXXIII skyr.).

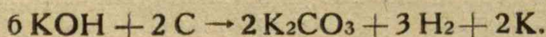
Gaminimas. Pirmasis kalį pagamino D a v y'u s (1807 m.), palietęs abiem elektros vielom drėgno kalio hidroksido gabalą. Ant neigiamojo elektrodo išsiskyrė metalo rutulėliai. Tuo

pagrindiniu metodu naudojamasi technikoje ir dabar elektrolizuojant lydytą kalio chloridą. Seniau kalį gamindavo, kaitindami mažose retortose kalio karbonatą ir smulkiai sutrintą anglį:



$$K_2CO_3 + 2C \leftarrow 2K + 3CO.$$

Metalo garai iš dalies jungiasi su anglio monoksidu, gamindami sprogstamąjį kalio anglio oksidą, ir tokiu būdu produktas sumažėja. Patobulintu Kastner'io metodu kalis gaminamas, kaitinant kalio hidroksidą su akyta mase, kuri susideda daugiausia iš geležies karbido (Fe_3C_3). Geležies karbidas gaminamas, kaitinant sakus (dervą) su geležies pjūvenomis. Anglio monoksidas čia nesusidaro:



$$6KOH + 2C \rightarrow 2K_2CO_3 + 3H_2 + 2K.$$

Fiziškosios savybės. Kalis yra sidabriškai baltas metalas, lydosi 62,5° temperat., verda 667° temperat., garuodamas žalsvais garais. Šis metalas ir jo junginiai nudažo Bunzeno liepsną fijoletiškai, o spektras rodo pobūdingus brūkšnius.

Chemiškosios savybės. Garų tankumas rodo, kad molekulinis kalio svoris yra 40; taigi, garai — vienatomės dujos. Šis elementas smarkiai jungiasi su halogenais, siera ir deguonimi. Dėl didelio jo palankumo jungtis su deguonimi metalas paprastai laikomas žibale, apsaugoti nuo oksidacijos.

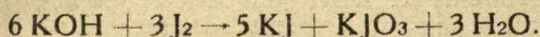
Kalio vandenilio junginys. Leidžiant vandenilį ant įkaitinto iki 360° kalio, susidaro kalio hidridas. Kietasis produktas išplaunamas skystu, sausu amonijaku, kalio pertekliui pašalinti; lieka balti krištolai, KH sudėties. Kadangi šis junginys lengvai skaidosi, tai jis daugeliu atžvilgių elgiasi, kaip ir pats kalis. Pav., įmotus jį į vandenį, susidaro hidroksidas, ir atsipalaiduoja vandenilis.

Kalio chloridas KCl. Jūrų ir druskinių ežerų vanduo turi, palyginti, mažai kalio junginių. Tačiau, garuojant šiam vandeniui, kalio junginiai lieka tirpiny, o natrio chloridas iškrinta. Tai jau, iš tikrųjų, įvykdyta geologiškosiose grimzlių uolienose, ku-

rios susidariusios tokiu pat būdu. Taip antai, arti Stassfurto yra akmeninės druskos klodų per tūkstantį metrų storio. Ant akmeninės druskos glūdo nuo 25 iki 30 metrų storio druskos sluogsnis, turtingas kalio ir magnio druskomis, o viršuj šio — kelių šimtų metrų storio akmens smėlio sluogsnis. Seniau viršutiniai druskos sluogsniai buvo, paprastai, nukasami ir pašalinami; dabar gi pelnas iš šių sluogsnių produktų daug didesnis, negu iš akmeninės druskos.

Svarbiausi kalio chlorido gaunami druskos klodų mineralai yra silvinas (KCl), karnalitas ($KCl. MgCl_2. 6H_2O$) ir kainitas $MgSO_4. KCl. 3H_2O$. Karnalitas ištirpinamas mažuose vandens kiekiuose arba pirmykščiame tirpiny kalio druskų, turinčių natrio chloridą ir magnio chloridą. Magnio sulfato priemaišos lieka neištirpusios. Iš skaidraus tirpinio šaldant pirmiau iškrinta kalio chloridas, o paskui karnalitas. Kalio chloridas išsemiamas, o likusysis tirpinys vėl grįžta į procesą. Kalio chloridas yra tas šaltinis, iš kurio gaunama daugelis kalio hidroksidų ir karbonatų ir kitos mažesnės reikšmės kalio druskos. Kalio chloridas krištolėja bespalviais šeštainiais, lydosi maždaug 773° temperat., o augštose temperatūrose truputį lakus.

Kalio jodidas. Pakaitinus jodą su stipriu kalio šarmu, pasigamina kalio jodatas ir kalio jodidas:



$$6\,KOH + 3\,J_2 \rightarrow 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O.$$

Išgarinus vandenį, likusi sausa medžiaga, kad redukuotų jodatą, kaitinama su anglio milteliais, ir jodidas gali būti išvalomas perkrištolinant. Kitu metodu kalio jodidas gaunamas, sutrynus jodą su geležies pjūvenomis po vandeniu. Čia pasigaminęs geležies (2) jodidas (FeJ_2) apdirbamas jodo pertekliumi ir sudaro junginį (Fe_3J_8), kuris savo sudėtimi stovi tarp geležies (2) jodido ir geležies (3) jodido ir taip pat tirpsta, įdėjus į tirpinį kalio karbonato, iškrinta magnetinės geležies oksido (Fe_3O_4) hidratas, ir išsiskiria anglio dijoksidas. Išgarinus skaidrųjį tirpinį, gaunamas kalio jodidas:



$$Fe_3J_8 + 4\,K_2CO_3 + 4\,H_2O \rightarrow 8\,KJ + Fe_3(OH)_8 + 4\,CO_2.$$

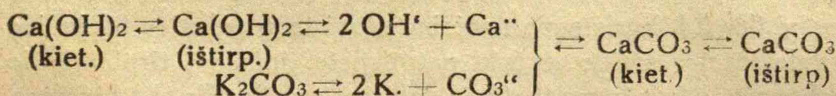
Ši druska sudaro didelius, kiek drumstus, šeštainius (lydymosi taškas 623°). Kalio jodidas vartojamas medicinai; fotogra-

fijai juo naudojamasi sidabro jodidui gaminti. Laboratorijoje jis vartojamas visais tais atvejais, kuriais reikalingi jodo jonai.

Bromidas ir floridas KBr ir K_2F_2. Kalio bromidas gali būti pagamintas tais pačiais metodais, kuriais gaunamas kalio jodidas. Jis krištolėja šeštainiais. KBr vartojamas medicinai ir fotografijai.

Kalio floridas gaunamas, neitralizuojant floro vandenilio rūgštį kalio karbonatu arba kalio hidroksidu. Jis yra bespalvė lydantisi ore skystėjanti druska. Su ekvimolekuliniu floro vandenilio rūgšties kiekiu jis gamina kalio hidrofloridą KHF_2, bespalvę ir labai tirpstančią druską. Šia rūgščia druska naudojamasi grynai floro vandenilio rūgščiai gaminti, nes ši druska augštoj temperatūroj skaidosi į HF + KF. Iš visų kalio halogenų junginių kalio chloridas mažiausiai tetirpsta; po jo eina kalio bromidas, floridas ir jodidas. Kalio floridas šioje eilėje yra išimtis, nes reikėtų laukti (164 pusl.), kad jis mažiausiai tirpus. Kalio floridas lengvai hidrolizuojasi vandeniu, tarytum, jis būtų dvibazės rūgšties druska (palyg. 251 pusl.). Šie faktai ir, palyginti, didelis rūgštaus florido pastovumas mus verčia manyti, kad kalio florido formula yra K_2F_2. Buvo taip pat pagaminti ir kiti rūgštūs floridai, būtent, KH_2F_3 ir KH_3F_4. Kadangi kalis, vandenilis ir floras visuomet vienavalenčiai, tai nėra laisvų valentingumų grupėms KF ir HF jungti; todėl galime spėti, kad visi keturi kalio floridai yra molekuliniai junginiai.

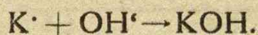
Kalio hidroksidas KOH. Šis junginys seniau buvo gaminamas, tik virinant kalio karbonatą su gerai sutrintu vandeny kalcio hidroksidu (kalkių pienas):



$$\left.\begin{matrix} \underset{\text{(kiet.)}}{Ca(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{(ištirp.)}}{Ca(OH)_2} \rightleftarrows 2\,OH' + Ca^{\cdot\cdot} \\ K_2CO_3 \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + CO_3'' \end{matrix}\right\} \rightleftarrows \underset{\text{(kiet.)}}{CaCO_3} \rightleftarrows \underset{\text{(ištirp.)}}{CaCO_3}$$

Gaminama geležiniuose katiluose, nes porcelianą, susidedantį iš silikatų, veikia baziniai tirpiniai. Šis procesas lengvai suprantamas: gerai tirpstąs kalio karbonatas sudaro CO_3 jonus, ir, palyginti, sunkiai tirpstąs kalcio hidroksidas (0,17 gr. 100 H_2O) tirpiny sudaro ekvivalentinius Ca ir OH jonų kiekius. Bet Ca

jonai tuojau jungiasi su CO_3 jonais, gamindami sunkiai tirpstantį kalcio karbonatą (0,0013 gr. 100-te H_2O), kuris iškrinta; dabar gali tirpti vėl nauji kalcio hidroksido kiekiai, t. y. susidaryti nauji Ca ir OH jonai. Tokiu būdu OH jonų skaičius tirpiny vis padidės. Kadangi šis procesas dėl priežasties, kurią pažinsime paskiau, yra apverčiamasis, tai rūpinamasi, kad kalio hidroksido kiekis nepraneštų 10% (lyg. svor. 1,1). Reakcijos pabaiga sužinoma iš to, kad, įdėjus į skaidrų skystį praskiestos rūgšties, jis nebešnypščia. Tirpinys tada nebeturi kalio karbonato. Iškritus kalio karbonato nuosėdoms, skaidrusis šarmo tirpinys nupilamas, ir garinant gaunamas kalio hidroksidas:

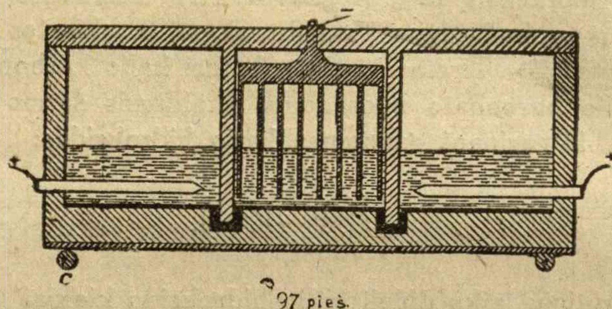


$$K^{\cdot} + OH' \rightarrow KOH.$$

Paskutiniu laiku dideli kalio hidroksido kiekiai gaunami elektrolizo būdu. Elektrolizuojant kalio chlorido tirpinį, ant anodo išsiskiria chloras ,o ant katodo susidaro vandenilis ir kalio hidroksidas. Susidarę ant anodo ir katodo produktai reikia izoliuoti, kad iš jų nepasigamintų kalio hipochlorito ir kalio chlorido (palyg. 182 pusl.); ši aplinkybė nepaprastai apsunkino tinkamos aparatūros įrengimą. Vieno tipo aparate elektrolizo indas perdalytas į dvi dalis asbesto siena, kuri taip paruošta, kad pasipriešintų šarmo bei chloro veikimui. Kaikuriais atvejais asbesto sienelė statoma stačiai, kitais gi — gulsčiai (horizontaliai). Šiuo antruoju atveju anodas būna viršutinėj sienelės pusėj, kad chloras galėtų nekliudomas išsiskirti. Anodas daromas iš grafito, kuris chloro mažiau veikiamas negu betkokios kitos medžiagos, o katodas — iš geležies, kuri geriausiai priešinasi šarmo veikimui. Išsiskirią̨s chloras iš dalies eina chloro kalkėms paruošti. Iš vienos indo pusės be paliavos teka švarus druskos tirpinys, o iš antros — išteka kalio šarmo tirpinys, turįs dar daug nesuskaidyto kalio chlorido.

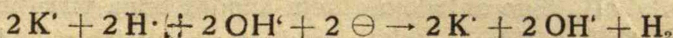
Tuo pačiu metodu taip pat naudojamasi natrio chloridui skaidyti. Kaikuriose dirbtuvėse šiuo elektrolizu naudojamasi tik baltinamosioms medžiagoms gauti, o šarmas turi tik antraeilę reikšmę. Natrio šarmai, kurie gaunami kitais chemiškais būdais, labai pigūs; elektrolizinis produktas tampa brangesnis ypač dėl pasigaminusio gana praskiesto šarmo tirpinio išgarinimo. Labai įdomus principas, kuriuo atskiriami elektrolizo pro-

duktai Kastner'io-Kelner'io aparate (palyg. 98 pieš.). Druskos tirpinys patenka į abu išoriniu skyriu, kuriuose patalpinti grafito anodai. Vidutiniame skyriuje — šarmo tirpinys ir geležies katodas. Chloras išsiskiria ant anodų. Iš jo gaminamas skystas chloras arba chloro kalkės. Kalio ar natrio jonai išsi-



97 pieš.

krauja ant gyvsidabrio sluogsnio, pridengus viso aparato dugną, ir palaidas metalas tirpsta gyvsidabryje, gamindamas amalgamą (435 pusl.). Mechanizmas C suteikia indui lengvą supamą judėjimą, ir tokiu būdu amalgama teka po sienelėmis į vidutinį skyrių. Čia kalis ištirpsta kalio jonų pavidalu ir pritraukiamas katodo, kur vandens vandenilis išsikrauja, o liekantieji hidroksilų jonai sudaro su metalų jonais kalio arba natrio hidroksidą:



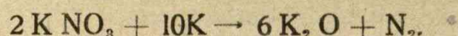
$$2K^{\cdot} + 2H^{\cdot} + 2OH' + 2\ominus \rightarrow 2K^{\cdot} + 2OH' + H_2$$

Taigi palaikomas nuolatinis druskos tirpinio pritekėjimas iš vienos aparato pusės, o šarmo tirpinys nuleidžiamas iš vidutinio skyriaus. Nuleistas šarmo tirpinys turi 20% šarmo, ir kadangi jis visiškai laisvas nuo nesuskaityto chlorido, tai, išgarinus šį tirpinį sausai, gaunamas kieto pavidalo šarmas.

Kalio hidroksidas labai gerai tirpsta vandeny; gauta išgarinus išlydyta liekana supilama į lazdelių pavidalo lytis (formas). Norint gauti hidroksidą, kuris laisvas nuo kalio karbonato ir kitų priemaišų, jis ištirpinamas alkoly, kuriame priemaišos netirpsta. Išgarinus tirpiklį, gaunamas grynas kalio hidroksidas. Dėl savo prisotinto tirpinio mažo garų stangrumo (palyg. 101 pusl.) kalio hidroksidas smarkiai lydosi. Jis taip pat stipriai

absorbuoja iš oro anglio dijoksidą, gamindamas kalio karbonatą. Ši druska taip pat lydosi (skystėja), ir todėl ore galiausiai susidaro sirupo pavidalo karbonato tirpinys. Natrio ir kalio šarmų tirpiniai nepaprastai stipriai veikia odą. Šarmo tirpinys vandeny labai jonizuotas. Kalio hidroksidas dažniausiai vartojamas minkštam muilui gaminti.

Oksidai. Kalis sudega tiesiog į rusvai geltoną, kietą tetroksidą K_2O_4, kuris su kalio metalu sudaro normalų oksidą K_2O. Jis taip pat galima gauti, kaitinant kalio nitratą ar kalio nitritą su kaliu, neprileidžiant oro:



$$2KNO_3 + 10K \rightarrow 6K_2O + N_2.$$

Kalio oksidas savaime jungiasi su deguonim į K_2O_4, o su vandenim — į kalio hidroksidą.

Vanduo kalio tetroksidą energingai skaido į kalio hidroksidą, H_2O_2 ir į palaidą deguonį.

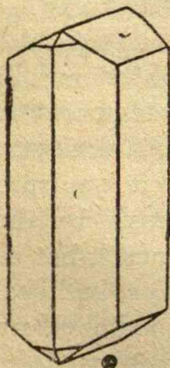
Kalio chloratas $KClO_3$. Mes jau esame aprašę šios druskos ($KClO_3$) gaminimo būdą kalio chlorido ir kalcio chlorato tarpusavio veikimu (190) pusl.). Bet dažniausiai jis ($KClO_3$) gaminamas, elektrolizuojant kalio chlorido tirpinį: reikia tik saugoti, kad chloras ir kalio hidroksidas susimaišytų pašildytam elektrolite, ir kad tirpinys būtų koncentruotas. Atšalus druska krištolėja.

Kalio chloratas krištolėja monoklininėmis plokštelėmis. Jis lydosi maždaug 351° temperat., o dar augštesnėj temperatūroj prasideda matomas deguonies išsiskyrimas. Kadangi skaidymasis lydimas šilimos išsiskyrimo, tai reakcija gali vykti ir su sprogimu, jei šios medžiagos imama daugiau. Skaidymasis, be abejo, vyksta jau ir žemesnėmis temperatūromis (35 pusl.), bet žemiau lydymosi taško reakcijos greitumas toks mažas, kad skaidymosi visai nepastebėti. Dėl lengvumo, kuriuo kalio chloratas atskelia deguonį, jis vartojamas dailiosioms ugnims (fejerverkams). Be to, jis sudaro sudedamąją dalį švediškųjų degtukų galvučių; vartojamas ir medicinai.

Kalio perchloratas $KClO_4$, kuris pasigamina, kaitinant kalio chloratą (142 pusl.), sudaro baltus krištolus, priklausančius prie rombinės sistėmos. Juo praktikoje mažai tesinaudojama, nes prie jo deguonis daug stipriau prijungtas negu prie chlorato.

Bromatas $KBrO_3$ ir jodatas KJO_3. Kalio druskų žinomiausios bromo rūgšties ir jodo rūgšties druskos. Jų gaminimo metodas jau buvo aprašytas (191 pusl.). Kalio jodatas taip pat galima labai patogiai gaminti, lydant kalio chloratą su kalio jodidu žema temperatūra. Jodatas daug sunkiau tirpsta negu chloridas, ir dėl to mišinys gali būti atskiriamas, krištolinant jį iš vandens.

Kalio nitratas KNO_3. Šios druskos susidarymas gamtoje ir jos grynos gaminimas jau buvo aprašytas (palyg. 340 pusl.). Tačiau, šis šaltinis pirmą kartą pasirodė nepakankamas Krymo karo metu 1852—55 ir buvo imta gaminti ši druska iš daug pigesnės čilio salietros. Natrio nitratas ir kalio chloridas kaitinami su nedaugučiu vandens; natrio chloridas, pasigaminąs šia apverčiamąja reakcija, iš visų keturių šios reakcijos druskų sunkiausiai tirpsta, o kalio nitratas šia temperatūra lengviausiai tirpsta. Todėl, tirpinys reikia tik atskirti nuo iškritusio natrio chlorido. Kalio nitrato tirpumo kreivė (98 pusl.) rodo, kad ši druska šaltam vandeny mažai tetirpsta, ir dėl to, tirpiniui atšalus, didelė jos dalis iškrinta. Krištolai sumišę su nedideliu natrio chlorido kiekiu, nes valgomoji druska, kaip rodo tirpumo kreivė, mažėliau tirpsta 10^0 temperat. negu 100^0 temperat.



99 pieš.

Kalio nitratas krištolėja ilgomis rombinės sistėmos prizmomis (99 piešinys). Jis lydosi maždaug 340^0 temperatūra; smarkiau pakaitintas, jis išskiria deguonį ir virsta kalio nitratu (349 puslap.). Nors kalio nitratas nesudaro hidrato, bet krištolai turi savyje šiek tiek tirpinio. Šildomi, krištolai triukšmingai suskyla į mažus gabalėlius del esamojo vandens išgaravimo (jie d e k r e p i t u o j a). Visi junginiai, kurie sudaro didelius krištolus ir šildomi lydosi, turi tą pačią savybę. Norint gauti visai gryną druską,

tirpinys reikia krištolėjimo metu gerai suplakti, kad pasigamintų smulkūs krištolų milteliai.

Kalio nitratas ypač vartojamas **parakui** gaminti, kuris turi 75% grynos salietros. Be to, jame yra 10% sieros, 14% medžio anglio ir bemaž 1% vandens. Visos šios sudedamosios dalys stropiai sumaišomos tešlos pavidalu; išdžiovinus ši masė smulkiai sutrinama ir sijojama. Chemiškame procese, kuris vyksta, degant parakui atidarytame inde, ypač pasigamina kalio sulfidas, anglio dijoksidas ir azotas.



$$2KNO_3 + 3C + S \rightarrow K_2S + 3CO_2 + N_2.$$

Sprogimo procesas šaunamuosiuose ginkluose daug painesnis; beveik pusę pasigaminusių tuo degimu produktų sudaro, kaip spėjama, kalio karbonatas. Jeigu sprogstant pasigaminusios dujos užimtų tą patį tūrį, kurį iš pradžių buvo užėmęs parakas, tai spaudimas sprogimo temperatūra turėtų bemaž 7 tonus vienam ketvirtainiam centimetrui. Paskutiniu laiku paprastą paraką smarkiai išstūmė n e r ū k s t ą s p a r a k a s, kuris ypačiai susideda iš junginių, giminingų su medvilniniu paraku.

Seniau azoto rūgštis buvo gaminama tik iš kalio nitrato, bet dabar šiam tikslui naudojamasi pigesniu natrio nitratu.

Kalio karbonatas K_2CO_3. Ši druska gaunama iš kalio chlorido, kaitinant su magnio karbonatu (magnezitu), vandeniu ir anglio dijoksidu, ir visa spaudžiant:



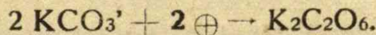
$$2KCl + 3MgCO_3 + CO_2 + 5H_2O \rightarrow 2KHMg(CO_3)_2.4H_2O + MgCl_2.$$

Dvigubas kalio-magnio karbonatas atskiriamas nuo magnio chloridą turinčio skysčio ir įvairiais būdais suskaidomas vandeniu. Gaunamas kalio karbonato tirpinys, kuris košiant atskiriamas nuo iškritusio magnio karbonato. Mažas kalio karbonato kiekis gaunamas iš vilnų prakaito, kuris, valant vilnas, susirenka valomuosiuose vandenyse. Kalis vilnų prakaite prijungtas prie organiškųjų rūgščių, ir, šias druskas kalcijonuojant, susidaro kalio karbonatas, kuris vandeniu ištraukiamas iš pelenų. Kaikurie augalai, ypač cukrinis cviklas, ištraukia iš dir-

vos gana daug kalio. Cviklo cukrui iškrištolėjus, likę syvai (melazė) sumaišomi su mielėmis ir leidžiami rūgti. Nudestiliavus alkolį, tirpinys, turįs daug organiškų kalio druskų (b r o g a), išgarinamas, ir druskos liekana kalcijonuojama (brogos anglis). Kaikuriose šalyse kalio karbonatas vis dar tebeekstraguojamas iš medžių pelenų.

Ši druska, paprastai, eina prekybai bevandenių miltelių pavidalu (lyd. tašk. 1000° temperat.). Ji krištolėja iš vandens hidrato $2K_2CO_3 . 3H_2O$ pavidalu. Kalio karbonatas ore greitai lydosi. Jo tirpinys vandeny turi aiškiai šarminę reakciją. Kalio karbonato hidrolizas vyksta visai panašiai, kaip natrio sulfido hidrolizas, tik ji nėra tokia stipri. Šis procesas eina, besijungiant CO_3'' jonams su vandens vandenilio jonais į jonus HCO_3'' kurie labai mažai suskaidyti: $CO_3'' + H^{\cdot} + OH' \rightarrow HCO'_3 + OH'$. Prekyboje šis junginys vadinamas p o t a š u. Jis vartojamas muilui ir stiklui gaminti. Juo taip pat naudojamasi kalio druskoms gauti, veikiant rūgštis.

Jei elektrolizuojamas koncentruotas šios druskos tirpinys, tai KCO_3' jonai juda į anodą, kuris šiuo atveju yra tik iš plonos platinos vielos. Esant augštam srovės tankumui, pradeda gamintis p e r k a r b o n a t a s (palyg. 298 pusl.):

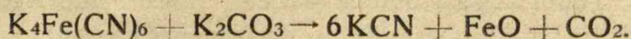


$$2\,KCO_3' + 2 \oplus \rightarrow K_2C_2O_6.$$

Elektrolizas turi būti vykdomas tarp — 15° ir 0°. Išgarinus anodo skystį, gaunamas perkarbonatas miltelių pavidalu. Ši druska kaitinama išskiria deguonį; daugeliu kitų atžvilgių ji elgiasi panašiai, kaip ir persulfatai. Veikiant perkarbonatą kokia nors praskiesta rūgštimi, susidaro tirpinys, turįs vandenilio peroksidą. Tad šis junginys tenka laikyti mišru vandenilio peroksido ir kalio bikarbonato anhidridu.

Kalio cijanidas KCN. Seniau šis junginys buvo gaunamas, kaitinant kalio karbonatą su azotingomis gyvulių medžiagomis. Bet čia kartu susidaro ir daugelis kitų medžiagų, nuo kurių gana sunku izoliuoti lengvai tirpstąs grynas kalio cijanidas, Dabar jis gaminamas, kaitinant kalio geležies (2) heksacijanidą su kalio karbonatu. Kalio geležies (2) heksacijanidas reakcijoje elgiasi taip, tarsi, jis būtų kalio cijanido ir geležies (2) cijanido mišinys:

$K_4Fe(CN)_6 \rightarrow 4KCN + Fe(CN)_2$. Geležies (2) heksacijanidas jungiasi su kalio karbonatu, gamindamas kalio cijanidą, anglio dioksidą ir geležies pusdeginį, nes iš pradžių susidaręs geležies (2) karbonatas karštyje tuojau vėl susiskaido:



$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 \rightarrow 6KCN + FeO + CO_2.$$

Kalio cijanidas ištraukiamas (ekstraguojamas) vandeniu, ir iškrištolėja iš tirpinio grynu pavidalu. Labai įdomus kalio cijanido gaminimas augštojoj krosny. Anglis ir azotas jungiasi labai augštoje temperatūroje, gamindami cijano dujas (403 p.), o šios augštojoj krosny jungiasi su kaliu, gamindamos kalio cijanidą.

Kalio cijanidas krištolėja šeštainiais. Jis nepaprastai lengvai tirpsta vandeny ir lydosi ore. Kalio cijanidas toks nuodingas, kaip ir HCN (cijano rūgštis). Ši rūgštis tokia silpna, kad ji gali būti išstumta net ir oro anglio dijoksido, ir dėl to kalio cijanidas visuomet turi cijano rūgšties kvapą. Kalio cijanidas yra labai linkęs sudaryti kompleksinius junginius su kitų metalų cijanidais. Šie kompleksiniai junginiai vartojami galvanoplastikoje sidabrui ir auksui nusodinti. Labai daug kalio cijanido taip pat vartojama auksui ekstraguoti iš jo rūdžių, ypač Transvalyje. Palinkimas sudaryti kompleksinius junginius neabejotinai ryši su tuo faktu, kad cijanidai neprisotinti junginiai, kuriuose anglis turi du laisvu valentingumu: $K - N = C$.

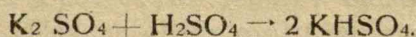
Kalio cijanatas KCNO gaminamas, kaitinant kalio cijanidą ore arba, dar geriau, kaitinant jį lengvai suskaidomu oksidu (409 pusl.). Tai yra balta, lengvai tirpstanti, krištolinė druska.

Kalio tijocijanatas (rodanatas) KCNS galima gauti, lydant kalio cijanidą su siera (palyg. 404 pusl.). Tai yra balta, lydantisi ore druska, kuri vartojama chemiškajam analizui.

Sulfatas ir bisulfatas. Kalio sulfatas yra sudedamoji dalis kaikurių dvigubų druskų, užtinkamų Stasfurto kasyklose. Jis gaunamas iš šenito $MgSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$, langbeinito $2MgSO_4 . K_2SO_4$ ir kainito $MgSO_4 . KCl . 3H_2O$. Šenitas veikiamas kalio chloridu ir mažu vandens kiekiu; kalio sulfatas iškrištolėja, o magnio chloridas lieka tirpiny. Krištolai priklauso prie rombinės sistė-

mos, neturi krištolinio vandens ir lydosi 1066° t. Ši druska vartojama kalio karbonatui gaminti Le Blanc'o metodu ir alūnui paruošti. Be to, ji plačiai vartojama trąšoms. Augalai gali įsiurbti pro savo ląstelių sieneles maistui reikalingas medžiagas tik ištirpintas. Todėl augalų buičiai padeda, irstant nuo išorinių klimato sąlygų veikimo esantiems dirvoje netirpstantiems silikatams, susidarymas tirpstančių kalio junginių. Bet, tokiu būdu augalams suteikiamo kalio daugeliu atvejų neužtenka, ypač kaikurioms augalų rūšims, pav. cukriniams runkeliams. To dėliai dirvai suteikiama kalio druskų dirbtiniu būdu. Šiam tikslui naudojamasi ir kainito mineralu.

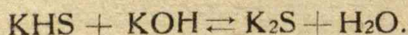
Kalio bisulfatas $KHSO_4$ (rūgštus kalio sulfatas) gaminamas, veikiant sieros rūgštimi kalio sulfatą.



$$K_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2\,KHSO_4.$$

Iš vandens, kuriame jis lengvai tirpsta, iškrištolėja plokštelių pavidalu. Pakaitintas iki maždaug 200° kalio bisulfatas, lydosi ir, nustodamas vandens, virsta **pirosulfatu:** $2KHSO_4 \rightarrow H_2O = K_2S_2O_7$. Toliau kaitinamas susiskaido į sieros trijoksidą ir kalio sulfatą. Bisulfatas vartojamas analize oksidams ir silikatams tirpinti. Šiam tikslui geriau tinka kalio bisulfatas negu sieros rūgštis, nes sieros rūgtis negali būti kaitinama augščiau 330°, o sieros trijoksidas atskeliamas nuo kalio pirosulfato, tik šviesiai raudonai įkaitinus. Vandeninio bisulfato tirpinio reakcija stipriai rūgšti.

Kalio sulfidai. Veikiant kalio šarmo tirpinį sieros vandenilio perteklium, gaunamas **rūgštaus kalio sulfido** tirpinys. Išgarinus tirpinį, gaunamas lydąsis ore kietas hidratas $2\,KHS.H_2O$. Jei prieš išgarinant į KHS tirpinį įdedamas kalio hidroksido ekvivalentas, tai susidaro **sulfidas** K_2S:



$$KHS + KOH \rightleftarrows K_2S + H_2O.$$

Rūpestingai dirbant, gaunamas labai tirpstąs hidratas $K_2S.5H_2O$. Sulfidai ištirpina labai daug sieros. Garinant susidariusius geltonus skysčius, buvo gauta įvairių polisulfidų, pav.:

K_2S_3, K_4S_7, K_2S_4, K_4S_9 ir K_2S_5 (palyg. 283 pusl.). Panašios sudėties junginiai susidaro, palikus kalio sulfido tirpinius ore, nes oksiduojančia oro įtaka siera atsipalaiduoja ir vėl susijungia su nesuskaidytu kalio sulfidu:



$$2\,KHS + O_2 \rightarrow 2\,KOH + 2\,S.$$

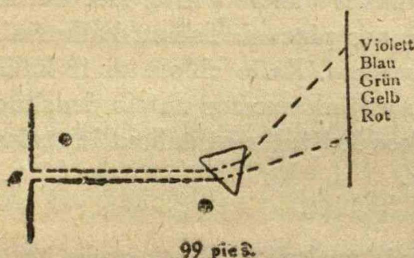
Atitinkamieji kalio ir natrio junginiai savo fiziškomis ir chemiškomis savybėmis labai panašūs vienas į kitą. Bet natrio junginiai daug daugiau vartojami, nes pigesni. Tačiau kaikuriais atvejais turi pirmenybės kalio druskos. Kalio chloratas ir kalio jodidas daug mažiau tirpsta negu atitinkamosios natrio druskos, ir dėl to šiais atvejais kalio druskos krištolinant galima lengviau gauti grynos negu natrio druskos.

Kalio jono savybės: analizinės reakcijos. Teigiamasis kalio jonas bespalvis. Jis jungiasi su visais neigiamaisiais jonais, ir daugumas susidariusiųjų junginių lengvai tirpsta. Kaikurios gi kalio druskos sunkiai tirpsta, ir jomis naudojamasi kalio jonui įrodyti. Įdėjus į tirpstančią kalio druską platinos chloro vandenilio rūgšties H_2PtCl_6, nusėda geltonų kalio platinos chlorido nuosėdų. Bet ši reakcija nėra labai jautri, nes 100-te vandens dalių tirpsta bemaž viena šios druskos dalis. Alkoly daug menkiau tirpsta, ir dėl to praskiestame tirpiny dažnai susidaro nuosėdų, jei pridedama daugiau alkolio. Su pikrino rūgštimi iškrinta kalio pikratas $C_6H_2(NO_2)_3OK$, kuris vandeny dar sunkiau tirpsta (0,4 dalys 100-te dalių 15° temperat.). Perchloro ir silicio floro vandenilio rūgščių kalio druskos taip pat su kalio jonu sudaro sunkiai tirpstančias kalio druskas. Įdėjus į koncentruotą kalio druskos tirpinį vyno rūgšties, iškrinta rūgštus kalio tartratas $C_4H_4O_6KH$. Normalusis tartratas $C_4H_4O_6K_2$ daug lengviau tirpsta. Jis gaunamas, tirpinant nuosėdas kalio karbonato arba kalio hidroksido tirpiny. Įdėjus į šį tirpinį kokios nors rūgšties, bitartratas vėl iškrinta. Bitartratas tirpsta stipriose rūgštyse (žiūr. XXXIV skyr.).

Spektroskopas. Žymiai jautresnis kalio įrodymas spektroskopu. Bunzeno liepsna kalio druskų nudažoma fijoletine spalva, ir kai kalio būna gana daug, fijoletinė spalva galima pastebėti net paprasta akimi; bet dažnai ši spalva užmaskuojama (pasle-

piama) kitų medžiagų, kurios liepsnai taip pat suteikia spalvą. Todėl, aplamai, šviesa reikia analizuoti.

Balta šviesa susideda iš įvairių bangų ilgių svyravimų tam tikrose ribose. Vieno ar kelių tam tikrų bangų ilgių šviesa akiai atrodo spalvota. Kai siaura baltos šviesos spindulių puokštė pro plyšį krinta ant trišonės prizmės, kurios briaunos stovi lygia greta su plyšiu, tai įvairių bangų ilgių spinduliai, pereidami pro stiklą, nevienodai sutrukdomi, ir dėl to įvairiai atlenkiami nuo pirmykštės savo krypties. 99 pieš. vaizduoja gulstinį (horizontalinį) pjūvį per plyšį S ir prizmą; plyšio ir šviesos pluošto pločiai atvaizduoti padidinti. Praėjusi pro prizmą šviesa susideda iš eilės vienas šalia kito esančių plyšio vaizdų. Raudonoji šviesa silpniausiai lūžta, ir dėl to raudon. plyšio vaizdai mažiausiai atlenkami, Geltonas, žalias, mėlynas ir fijoletinis vaizdai vis daugiau ir daugiau atlenkti nuo šios krypties. Tokiu būdu susidariusi spalvota juosta vadinama **spektru.** Visa plyšio vaizdų eilė galima atvaizduoti ant ekrano arba tiesiog sekti nukreipta į prizmą akimi. Kai šviesa pasirodo iš kaliu nudažytos Bunzeno liepsnos, tai vietoj daugelio plyšio vaizdų susidaro tik du: vienas raudonas, antras mėlynas; jie atitinka dviejų bangų ilgių šviesą, iš kurios susideda kalio šviesa. Gerame spektroskope matyti dar kitų silpnesnių brūkšnių. Žinoma, visų šių spektro bruožų, drauge paimtų, šviesumas lygus nesuskaidytojo šviesos spindulio šviesumui. Nė vienos kitos medžiagos spektras neturi brūkšnių, kurie sutaptų su kalio brūkšniais. Ir stroncio junginių spektras turi raudonus ir mėlynus brūkšnius, bet šios brūkšniai nesutampa su kalio brūkšniais: jie visi artimesni geltonajam brūkšniui. Spektras sudaro labai tinkamą priemonę nedideliems elemento kienudažymas visiškai užmaskuojamas daug intensingesnės geltonos
nudažymas visiškai užmaskuojamas daug intensingesnės geltonos
natrio junginių spalvos. Natrio spektras susideda iš dviejų geltonų bruožų, kurie labai arti vienas prie antro.



99 pieš.

Helio spektras susideda iš daugelio brūkšnių; bet prieš daugelį metų R a m s a y'u s surado šį elementą ant žemės; savotiškas oranžinis jo brūkšnys (D_3) jau buvo pastebėtas saulės fotosferoje. Helio ir kitų dujų spektrams ištirti dujos uždaromos

siaurame be oro vamzdyje, kuriame tarp dviejų platinos elektrodų vyksta elektros kibirkščių iškrovimas. Helis rodo pobūdingą oranžinį brūkšnį, o vandenilis — vieną raudoną ir du mėlynu. Bunzeno liepsnos temperatūra spektrams gauti peržema.

Rubidis ir cezis.

Kai tik Bunzen'as ir Kirchhof'as sudarė spektroskopą, tuoj ėmė juo naudotis įvairioms medžiagoms tirti. 1860 metais Bunzen'as surado daug naujų brūkšnių gautos iš Dürkheimo mineralinio vandens spektre druskos. Jie parėjo nuo dviejų naujų šarminių metalų, kurie dėl savo spektrinių brūkšnių buvo pavadinti rubidžiu (raudonas) ir ceziu (mėlynas). Paskiau šiek tiek abiejų elementų buvo surasta įvairiuose mineraluose. Rubidis galima, palyginti, lengvai gauti iš Stasfurto druskų tirpinių.

Šie metalai galima pagaminti, kaitinant jų hidroksidus su magnio milteliais. Abiejų elementų druskos — krištolų lyties ir tirpumo atžvilgiu — labai panašios į kalio druskas. Kaikuriais atvejais, esant skirtingam tirpumui, šių elementų junginiai galima vienas nuo kito atskirti. Rubidis ir cezis, kaip ir kalis, sudaro sunkiai tirpstančius chloro platinatus, kurie, įdėjus platinos chloro vandenilio rūgšties, iškrinta, gamindami šių trijų druskų mišinį. Jų tirpumas 10^0 temperat. šiokis: kalio platinos chloridui 0,9, rubidžio platinos chloridui 0,15 ir cezio platinos chloridui 0,15, Todėl, jei šių trijų nuosėdų mišinys rūpestingai išplaunamas trupučiu šalto vandens, tai kalio druska beveik visiškai ištirpsta. Trijų elementų jodidai jungiasi su jodu, gamindami trijodidus (palyg. 155 pusl.), kurių cezio trijodidas pastoviausias. Kol kas dar sunku iš to fakto spręsti, kad šie metalai gali kartais būti trivalenčiai; trijodidai greičiau tenka laikyti jodo junginiais su duotojo junginio jodu, o ne su metalu.

A m o n i s.

Amonio junginiai turi būti aprašomi kartu su šarminių metalų junginiais, nes jonas NH_4 savo savybėmis labai panašus į kalio joną. Keletas ypatingų amonio junginių savybių jau buvo mūsų aprašyta (322 pusl.).

Amonio chloridas NH_4Cl. Ši druska žinoma salmijako vardu, gaminama, kaip ir visi kiti amonio junginiai, iš dujų dirbtuvių amonijako dujų (412 pusl.). Ji valoma sublimacija ir tada sudaro kompaktinę, plaušuotą masę. Ji krištolėja iš tirpinio šeštainiais arba oktaedrais, kurie dažnai duoda plunksnų pavidalo figūras. 350° temperatūroj ši druska išgaruoja ir beveik pilnai disocijuoja į amonijaką ir chloro vandenilį (322 pusl.).

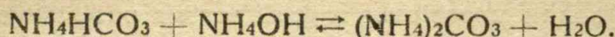
Amonio bromidas NH_4Br ir amonio jodidas NH_4J yra baltos druskos, kurios krištolėja šeštainiais arba oktaedrais ir yra izoformiškos su atitinkamomis kalio druskomis. Kaitinami jie disocijuoja, ir jodo vandenilis iš dalies skaidosi dar toliau, atskirdamas palaidą jodą.

Amonio hidroksidas NH_4OH. Šio junginio prigimtį ir savybes jau esame smulkiai aprašę (326 pusl.). Čia tenka dar pabrėžti, kad silpnas palyginti su kalio hidroksidu jo bazingumas tik iš dalies yra menkos jo molekulų jonizacijos išdava. Normalinis amonijako tirpinys turi, be susidariusio dėl susijungimo su vandeniu NH_4OH, daug palaido amonijako, o šis visai negali skaidytis jonais. Neprijungto amonijako, matyti, gana daug, bet tikslaus metodo šiam kiekiui nustatyti neturime. Organinė amonio bazė, tetrametilamonio hidroksidas $N(CH_3)_4OH$, yra labai stipri bazė; vienas geriausiai pastebimų skirtumų tarp jo ir amonio hidroksido tas, kad ji neatskelia jokio amonijaką atitinkančio, nejonizuoto junginio. Jonų pusiausvyrai paisomas visas bazės kiekis.

Amonio nitratas NH_4NO_3. Amonio nitratas yra balta, krištolinė druska, kuri gaminama iš amonijako ir azoto rūgšties. Atsargiai kaitinant, jis skaidosi į azoto pusdeginį ir vandenį (352 pusl.). Amonio nitrato yra fejerverkuose ir sprogstamosiose medžiagose. Ši druska gali ekzistuoti keturiais fiziškai skirtingais būviais. Sulydyta druska sukietėja maždaug 160° temperat., sudarydama taisyklingos sistėmos krištolus. Kiek žemiau 125,5° taisyklingos lytys virsta romboedriniais krištolais; vienkart keičiasi lyginamasis svoris ir visos kitos fiziškos savybės. Ši temperatūra sudaro pereinamąjį tašką, panašiai kaip temperatūra, kurioje monoklininė siera pereina į rombinę. Kai temperatūra puola kiek žemiau 83°, tai romboedriniai krištolai virsta rombinės

sistėmos krištolais, kurie vėl pasižymi eile ypatingų fiziškų savybių. Galiausiai, žemiau 35° vrsta rombinėmis adatomis, ir šioje krištolų lytyje pasireiškia amonio nitratas paprastoje temperatūroje. Kylant temperatūrai, visi šie pakitimai vyksta priešinga kryptimi.

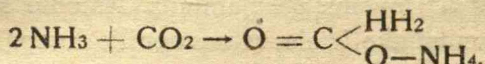
Amonio karbonatas. $(NH_4)_2CO_3$. Leidžiant anglio dioksido perteklių į amonijako tirpinį ir išgarinant jį, gaunamas **aminio bikarbonatas** NH_4HCO_3. Jis sudaro baltą krištolinę masę ir paprastoje temperatūroje gana pastovus. Tačiau, ši druska turi silpną amonijako kvapą ir kiek padidintoj temperatūroj lengvai skaidosi. Iš amonio bikarbonato ir amonijako susidaro neitralus karbonatas:



$$NH_4HCO_3 + NH_4OH \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3 + H_2O.$$

Atdaruose induose ši druska labai greitai nustoja amonijako ir virsta bikarbonatu.

Junginys, kuris prekyboje žinomas amonio karbonato vardu, yra vadinamasis **seskvikarbonatas**; jis gaminamas, sublimuojant amonio chlorido arba amonio sulfato mišinį su kreida arba kalkių akmens milteliais. Tai yra mišinys beveik iš ekvimolekulinių amonio bikarbonato ir **karbamino rūgštes amonijako** kiekių. Antrasis junginys arti surištas su šlapalu ir susidaro amonijako dujoms ir anglio dioksidui susijungiant:

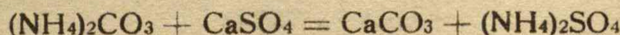


$$2\,NH_3 + CO_2 \rightarrow O = C\begin{matrix}\diagup HH_2 \\ \diagdown O—NH_4.\end{matrix}$$

Amonio cijanatas. NH_4NCO, žymus tuo, kad šildomas greit virsta šlapalu (308 pusl.). **Amonio rodonatas** NH_4NCS yra balta druska, kuri pritaikoma analizui.

Amonio sulfatas $(NH_4)_2SO_4$. Ši druska yra balta ir krištolėja rombinėmis prizmomis.

Amonio sulfatas technikoje yra svrabiausia amonio druska. Dideli jo kiekiai vartojami trąšoms. Jis gaminamas, leidžiant amonijaką (sintezinį arba gautą kokso ir šviečiamųjų dujų dirbtuvėse) į sieros rūgštį. Paskutiniu laiku, norint išvengti palaidos sieros rūgšties vartojimo, buvo bandoma gauti amonio sulfatas, veikiant amonio karbonatu kalcio sulfatą:

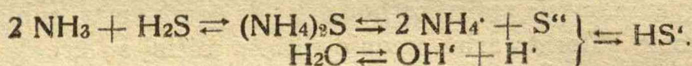


$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Yra taip pat žinomi rūgštūs **amonio sulfatai**. Jie yra gerai krištolėją junginiai.

Amonio persulfatas gaunamas, elektrolizuojant koncentruotą amonio bisulfato tirpinį. Jis sunkiai tirpsta.

Amonio sulfidai. Jei sumaišysime, ekvimolekuliniu santykiu dujų pavidalo sieros vandenilį su amonijaku, ir dujų mišinį suspausime arba stipriai atšaldysime, tai pasigamins **amonio hidrosulfidas** NH_4HS krištolinių nuosėdų pavidalu. Atdarame inde šis kietasis junginys paprastoje temperatūroje lėtai skaidosi sudedamosiomis savo dalimis. Panašiu būdu galima gauti ir **amonio sulfidas** $(NH_4)_2S$, paėmus dvigubą amonijako kiekį, Bet šis junginys labai nepastovus ir greit nustoja pusės savo amonijako. Amonio sulfido tirpiniai, kurie gaminami, leidžiant sieros vandenilį į amonijako tirpinį, dažnai vartojami analizui. Sulfidas beveik visiškai suskaidomas vandens į rūgštų sulfidą ir amonio hidroksidą; taigi, jis elgiasi panašiai, kaip natrio sulfidas.



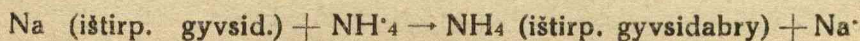
$$\left.\begin{array}{r} 2\,NH_3 + H_2S \rightleftarrows (NH_4)_2S \rightleftarrows 2\,NH_4^{\cdot} + S'' \\ H_2O \rightleftarrows OH' + H^{\cdot} \end{array}\right\} \rightleftarrows HS'.$$

Jis vartojamas vandeny netirpstantiems sulfidams nusodinti. Nors S" jonai nėra gausūs kiekvienu momentu, bet kai tik jie dėl nusodinimo iš tirpinio dingsta, suardytoji pusiausvyra vėl nusistato, naujiems S" jonams pasigaminus. Amonio sulfido tirpinys turi stiprų amonijako ir sieros vandenilio kvapą dėl šio junginio molekulų disocijacijos. Dėl šios savo disocijavimosi savybės, analize amonio sulfidas turi pirmenybę prieš kalio arba natrio sulfidą. Reagento perteklius galima pašalinti paprastai virinant. Kitas amonio sulfido pritaikymas analizui remiasi šios druskos savybe — jungtis su netirpstančiais alavo, arseno ir stibio sulfidais į tirpstančias kompleksines druskas. Siera tirpsta amonio sulfide sudarydama polisulfidus. Šie junginiai taip pat susidaro lėta amonio sulfido oksidacija ore.

Amonio fosforo druska $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$. Ši druska sistėmingumo dėliai reikėtų vadinti taip: antrinio natrio amonio ortofosfato tetrahidratas. Ji krištolėja, įdėjus amonio chlo-

rido į paprasto natrio fosfato koncentruotą tirpinį. Vartojama reakcijoms fosforo druskos perle vykdyti.

Amonio amalgama. Jau buvo nurodytas panašumas tarp amonio junginių ir kalio junginių. Tenka dar pridurti, kad NH_4 grupė, kaip ir kalis, sudaro amalgamą, vadinasi, turi metalines savybes. Elektrolizuojant kalio druską, gaunamas metalinis kalis. Jeigu elektrolizuojama amonio druska, tai palaido amonio NH_4 negaunama, o jo vietoj gaunamas amonijakas ir vandenilis. Bet, jei neigiamuoju elektrodu imamas gyvsidabris, tai amonis jame tirpsta ir sudaro amalgamą. Bet amonio tirpinys gyvsidabry tik laikinai pastovus, nes amalgama išbrinksta ir išskiria amonijaką ir vandenilį. Amonio amalgama taip pat galima pagaminti, įdėjus natrio amalgamą į stiprų amonio druskos tirpinį. Procesas tas, kad vienas jonas išstumiamas kito.



$$\text{Na (ištirp. gyvsid.)} + NH_4^{\cdot} \rightarrow NH_4 \text{ (ištirp. gyvsidabry)} + Na^{\cdot}$$

Amonio jono $NH_4^{\cdot}$ analizinės reakcijos. Amonio jonas bespalvis. Jis jungiasi su neigiamaisiais jonais, gamindamas druską, kurios dažniausiai tirpsta. Sunkiai tirpsta amonio platinos chloridas ir rūgštus amonio tartratas; jų nusodinimu naudojamasi amonijakui įrodyti. Geriausią metodą amonijakui įrodyti turime, veikdami amonio bazę su kokia nors stipresne baze. Čia susidaręs amonio hidroksidas tuoj išskiria amonijaką, kuris lengvai pažįstamas iš kvapo. Amonio druskos kiekis galima lengvai nustatyti, nudestiliuojant amonijaką ir surenkant destiliatą inde, turinčiame žinomą normalios chloro vandenilio rūgšties tūrį. Nustačius likusios neitralizuotos rūgšties kiekį titruojant žinomu šarmo tirpiniu, iš skirtumo surandamas amonio hidroksido kiekis.

P r a t i m a i:

1. Išaiškinkite, kodėl kalio chlorato ir stibio trisulfido mišinys sprogsta?

2. Kuo skiriasi tiesiojo regėjimo spektroskopas nuo čia aprašytos tvarkos?

3. Kodėl karbamino rūgšties amonijakas (467 pusl.) nepasigamina neitralizuojant?

4. Kaip gaminamas kalio boratas, kalio pirofosfatas ir amonio nitritas?

5. Kodėl galima valyti platinos vielos, pamirkius druskos rūgšty ir paskui kaitinant?

XXXIII SKYRIUS.

Natris ir litis. Jonų pusiausvyra kiekybės atžvilgiu.

Daugiau negu du trečdaliu jūros vandeny ištirpusių druskų susideda iš natrio chlorido. Didžiųjų okeanų vandenys turi maždaug 3,5% druskų, iš kurių apie 78% yra natrio chloridas, 2% kalio chloridas, 9% magnio chloridas, 6,5% magnio sulfatas ir 4% kalcio sulfatas. Baltijos jūra turi mažiau druskų, Viduržemio ir Raudonoji jūra — daugiau. Natrio chloridas taip pat sudaro svarbiausiąją didžiųjų druskos klodų sudedamąją dalį. Organiškų rūgščių natriodruskų užtinkama jūrų augaluose, panašiai kaip kalio druskos sausažemio augaluose. Čilio salietra, krijolitas ir albitas (natrio lauko špatas) yra svarbūs mineralai.

Gaminimas. Natrį pirmasis pagamino D a v y'i s (1807 m.), elektrolizuodamas natrio hidroksidą. Technikoje jis gaminamas tuo pačiu K a s t n e r'i o metodu, kuriuo naudojamasi kaliui gaminti (453 pusl.), arba elektrolizuojant lydytą natrio hidroksidą taip pat Kastner'io surastu metodu. Neigiamasis elektrodas pervestas per dugną indo, pripildyto lydyto hidroksido. Šis elektrodas apgaubtas vielų tinklu, ant kurio pakabintas varpo pavidalo geležinis indas. Teigiamasis elektrodas cilinderio pavidalo ir apgaubia katodą. Išsiskyrę ant katodo natris ir kalis, būdami lengvesni už lydinį, kyla į geležinį indą, ir iš po krašto išeina vandenilis. Deguonis atsipalaiduoja ant anodo.

Savybės. Natris yra minkštas, blizgąs metalas, kuris lydosi 95,6° ir verda 742° temperat. Garų pavidalu jis yra vienatomės dujos. Metalas tirpsta skystame amonijake, gamindamas mėlyną

tirpinį. **Natrio amalgama**, jei natrio kiekis jame nėra permažas, yra kieta medžiaga ir turi, matyti, šiuodu elementu chemiškų junginių pavidalų; jis dažnai vartojamas vietoj metalinio natrio, nes natris šiame praskiestame tirpinyje veikia ramiau (lėčiau). Natris vartojamas daugelio organiškų junginių sintezei.

Natrio vandenilis. Šis junginys pasigamina, leidžiant vandenilį ant natrio 340° temperat.; viršutinėse, šaltesnėse vamzdžio dalyse nusėda hidridas smulkios, baltos krištolų masės pavidalu. Temperatūra neturi kilti augščiau 430°, nes tokiu atveju junginys stipriai disocijuoja. Šis hidratas savo savybėmis panašus į kalio hidridą (452 pusl.).

Natrio chloridas NaCl. Ši druska gaunama iš druskos klodų Stasfurte, Reichenhall'y, Galicijoj, Vengrijoj, Češiroje, arti Sirakūzų ir Varšuvos, New Yorko valstybėj, prie Salinos Kanzase, Utoje, Kalifornijoje ir daugely kitų vietų. Naturalūs druskos tirpiniai gaunami iš šaltinių įvairiose žemės rutulio vietose. Valgomoji druska taip pat gaunama (Italijoj, Prancūzijoj), garinant jūros vandenį didelėse negiliose duobėse pajūryje. Kadangi nešvari akmeninė druska retai galima tiesiog vartoti, tai ji išvaloma, krištolinant iš vandens. Naturalūs druskos sūrymai, kurie dažnai yra praskiesti, koncentruojami; tam tiklui sūrymai verčiami nutekėti per dideles žabų krūvas (gradirnes). Kai koncentruotasis sūrymas iš lėto išgaruoja saulės šilimos įtaka, valgomoji druska krištolėja dideliais krištolais. Jei druskos sūrymas garinant maišomas, tai gaunami mažesni, bet švaresni, krištolai. Valgyti skiriama druska turi būti atpalaiduota nuo magnio chlorido, kurio pėdsakai valgomajai druskai jau suteikia higroskopiškas savybes. Chemiškiems tikslams visai švari valgomoji druska nusodinama iš savo prisotinto tirpinio, leidžiant į jį chloro vandenilio dujas.

Valgomoji druska krištolėja šeštainiais (kūbais), turinčiais įdubusius šonus. Šildomi krištolai sutrūksta ir lydosi maždaug 820° temperatūroj. Valgomoji druska yra šaltinis visiems natrio junginiams, gauti, išskyrus nitratą. Didžiausioji chloro bei chloro vandenilio dalis gaunama irgi iš valgomosios druskos.

Hidroksidas ir oksidai. Natrio hidroksidas NaOH gaminamas iš natrio karbonato ir gesintų kalkių, ir elektrolizuojant valgo-

mosios druskos tirpinį. Prie Niagaros krioklio taikomas įdomus Acker'io metodas, kur elektrolitu sulydytas natrio chloridas ir katodu — švinas. Natris lydosi su švinu, kuris nepertraukiamai cirkuliuoja elektrolito inde. Į švino — natrio tirpinį tinkamoj vietoj leidžiami garai, kurie paverčia natrį natrio hidroksidu ir kartu padeda švinui judėti. Lydytas natrio hidroksidas nuteka nuo švino paviršiaus, o metalas teka vėl į indą.

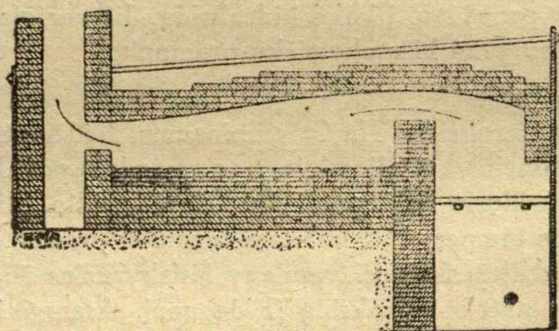
Natrio hidroksidas yra greit lydąsis junginys, kuris ore iš pradžios virsta skysčiu, o paskui dėl natrio karbonato gaminimosi vis labiau ir labiau kietėja. Savo chemiškomis savybėmis jis turi daug panašumo į kalio hidroksidą. Jis vartojamas muilui gaminti ir daugeliui kitų chemiškų pramonių.

Natrio peroksidas Na_2O_2 gaminamas, leidžiant natrio gabaliukus, gulinčius ant aliuminio, per vamzdžio pavidalo krosnį; čia natris susiduria su atsipalaidavusia iš anglio dioksido oro srove, kurios temperatūra laikoma tarp 300° ir 400°. Natrio peroksidas iš dalies skaidosi vandeny išsiskyrusios šilimos įtaka, gamindamas natrio hidroksidą ir deguonį. Atsargiai įdėjus ir užtektinai atšaldžius, jis tirpsta vandeny, neišskirdamas deguonies, gamindamas vandenilio peroksidą. Dabartiniu laiku natrio peroksidas vartojamas technikoje oksidavimui ir baltinimui. Paprastasis **natrio oksidas** Na_2O gaminamas tokiu pat būdu, kaip ir kalio oksidas.

Nitratas ir nitritas. Apie **natrio nitrato** $NaNO_3$ gamtoje buvimo vietas ir jo valymą jau buvo kalbėta (341 pusl.).Jis krištolėja romboedrais (9 pieš. 7 pusl.). Ši druska yra viena geriausiųjų trąšų, nes ji suteikia augalams reikalingą azotą lengvai asimiliuojama lytimi. Be to, ja naudojamasi kalio nitratui, azoto rūgščiai ir natrio nitritui gaminti.

Natrio nitritas $NaNO_2$ susidaro, kaitinant natrio nitratą su metaliniu švinu arba deginant azoto oksidus ore ir surenkant juos sodos tirpiny. Natrio nitritas išvalomas perkrištolinant. Nitritas lengvai tirpsta, bet jo tirpumas mažesnis už kalio nitrito tirpumą, ir dėl to jis lengviau gaunamas grynas. Jis turi didelę reikšmę organiškųjų dažų gamybai.

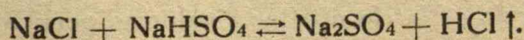
Natrio karbonato gaminimas. Natrio karbonatas randamas gamtoje Aigipte ir kaikuriose kitose vietose. Kalifornijoj prie Oveno ežero, jis gaunamas, vandenį išgarinus saulės šilima; čia iškrinta seskvikarbonatas $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$, kuris yra sunkiai tirpstąs natrio karbonatas. Kaikuriose vietose nedideli sodos kiekiai gaunami, dar, sudeginus vandeninius jūrų augalus. Iki aštuonioliktojo šimtmečio pabaigos ir buvo vienintelis sodos šaltinis. Soda, kuri buvo gabenama iš Ispanijos vardu b a r i l l a, buvo dešimtį kartų brangesnė, negu dabar. Atitinkamai stiklas ir muilas taip pat buvo brangesni negu dabartiniu laiku.



100 pieš.

1791 metais Prancūzų Akademija paskyrė premiją už sudarymą pigesnio metodo sodai iš valgomosios druskos gaminti. L e B l a n c'a s pasiūlė metodą, — jis jo vardu ir pavadintas, — kuriuo ir šiandien dar tebedirbama soda. Revoliucijos metu jo dirbtuvė buvo sugriauta, patentai paskelbti vieša nuosavybe, o išradėjas pats nusižudė.

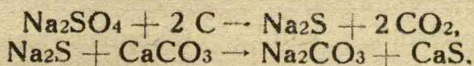
Le Blanc'o metodas iš esmės susideda iš trijų chemiškų procesų. Iš pradžios natrio chloridas apdirbamas su ekvivalentiniu sieros rūgšties kiekiu didelėse ketinėse (spyžinėse) ar molinėse lėkštėse. Susidaręs bisulfatas kartu su likusia nepakeista natrio chlorido dalimi dedamas ant liepsnos krosnies židinio (100 pieš.); čia mišinys stipriau kaitinamas ir visą laiką maišomas tam tikrais žersteklіais, kol reakcija pasibaigia:



$$NaCl + NaHSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + HCl \uparrow.$$

Chloro vandenilis, kuris atsipalaiduoja pirmoje ir antroje reakcijos stadijoje, eina per bokštus, kuriuose jis absorbuoja-

mas vandens. Paskutinės dvi reakcijos vykdomos paskui kartu; natrio sulfatas redukuojamas angliu, o susidaręs sulfidas, reaguodamas su kalkių akmeniu, virsta soda:



$$Na_2SO_4 + 2\,C \rightarrow Na_2S + 2\,CO_2,$$
$$Na_2S + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaS.$$

Senesnėse dirbtuvėse sulfatas, kalkių akmuo ir anglis maišomi rankomis tam tikros krosnies židiny ir, galiausiai, ši medžiaga kraunama į krūvas. Reakcijos pabaiga pastebima iš to, kad ant rekcijos mišinio paviršiaus dega anglio oksidas mėlyna spalva. Šios dujos pasigamina dėl anglio veikimo kalcio karbonato, kurių abiejų yra perteklius:



$$CaCO_3 + C \rightarrow CaO + 2\,CO.$$

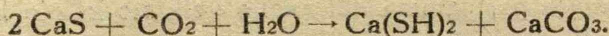
Išsiskyrusios dujos suteikia reakcijos produktui akytą (poruotą) struktūrą, kuri paskui palengvina natrio karbonato ištirpimą. Moderniškai sutvarkytose dirbtuvėse rankų darbas pakeičiamas, suteikiant krosniai sukančiosi cilinderio pavidalą, kuriame iškyšuliais, esančiais sienose, atsiekiamas tinkamas minėtųjų medžiagų sumaišymas, vykstant reakcijai.

Reakcijos produktas labai svyruojančios sudėties. Jame paprastai būna 45% natrio karbonato, 30% kalcio sulfido, 10% kalcio oksido ir daugelis kitų priemaišų. Sulfato redukcijai reikalingas anglis turi būti kolaisvesnis nuo surišto azoto, nes kitu atveju pasigamina cijanidai.

Kalcio sulfidas vandeny nelabai tetirpsta ir tik lėtai juo hidrolizuojasi, ypač kalcio hidroksido įtaka (286 pusl.). Todėl natrio karbonatas galima ekstraguoti iš lydinio, sistėmingai apdirbant vandeniu.

Prisotintas tirpinys išgarinamas negiliose lėkštėse, kurios įstatytos kūrenamuose kanaluose, o monohidratas $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, kuris iškrištolėja iš karšto skysčio, išsemiamas ir kalcijonuojamas; tokiu būdu gaunama kalcijonuotoji soda. Perkrištolinus šią medžiagą iš vandens paprastoje temperatūroje, iškrinta dekahidratas $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, tai yra krištolinė soda, arba plaujamoji soda.

Liekanti po ekstragavimo kietoji lydinio medžiaga žinoma sodos liekanų vardu ir turi 35—55% kalcio sulfido. Ši medžiaga turi iš pradžių paimtos sieros rūgšties sierą, ir jos apdirbimas surištas su kaikuriais sunkumais. Kai šios liekanos metamos arti dirbtuvės, tai siera dingsta ir, be to, dėl lėto garavimo geltoni tirpiniai, turį polisulfidų, suteka į tekančius vandenis, ir oras prisisotina nemaloniu sieros vandenilio kvapu. Pagal Chance'o metodą sieros regeneracija verta daryti. Sodos liekanos dedamos į eilę cilinderių, kuriuos leidžiamas anglio dioksidas. Atsipalaiduojąs pirmajame cilindery sieros vandenilis kitame kalcio sulfido cilindery susijungia į rūgštų sulfidą:



$$2\,CaS + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(SH)_2 + CaCO_3.$$

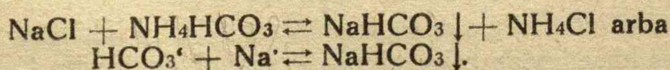
Rūgštus kalcio sulfidas suskaidomas naujai veikiančiu anglio dioksidu, ir galiausiai gaunamas dujų mišinys, kurio didelė dalis susideda iš sieros vandenilio. Sudeginus sieros vandenilį su apribotu oro kiekiu, gaunama laisva siera:



$$2\,H_2S + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,S.$$

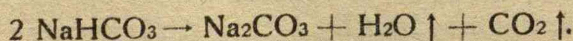
Šiuo būdu gaunama kasmet apie 70.000 tonų sieros.

Solvay'aus arba amonijako sodos gaminimo būdas (1860 m.) yra rimtas konkurentas Le Blanc'o metodui. Valgomosios druskos tirpinys, turįs amonijako ir pašildytas iki 40°, pripildo bokštą, padalytą keletu išgrąžytų pertvarų. Į šį tirpinį įleidžiama anglio dioksido. Susidarąs iš pradžios amonio bikarbonatas reaguoja su valgomąja druska, gamindamas natrio bikarbonatą, kuris iškrinta ant skersinių sienelių:



$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 \downarrow + NH_4Cl \text{ arba}$$
$$HCO_3' + Na^{\cdot} \rightleftarrows NaHCO_3 \downarrow.$$

Šildomas kietasis natrio bikarbonatas virsta natrio karbonatu:



$$2\,NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \uparrow + CO_2 \uparrow.$$

Išsiskyręs anglio dioksidas vėl grįžta į procesą. Pakaitinus natrio

bikarbonato tirpinį su kalkėmis, gaunamas vėl amonijakas, kuris taip pat vėl vartojamas.

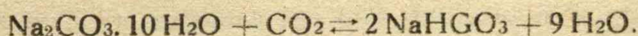
Procesui reikalingas anglio dijoksidas gaminamas ypatingo pavidalo kalkių krosnyse. Susidariusiomis čia kalkėmis naudojamasi amonijakui iš tirpinių gauti. Šis metodas pigesnis už Le Blanc'o metodą ir gamina daug švaresnį produktą. Bet, nepaisant to, dar tebedirbama Le Blanc'o metodu, nes čia pasigamina pašaliniu produktu chloro vandenilio rūgštis; iš jos pigiu būdu gaminamas chloras, kuris toliau verčiamas chloro kalkėmis.

Soda turbūt bus galima sėkmingai gaminti iš elektrolizinio natrio hidroksido ir anglio dioksido dujų.

Natrio karbonato savybės. Natrio karbonatas, būdamas dekahidratas, sudaro dideles monoklinines prizmas, kurios turi gana augštą garų stangrumą ir ore nustoja devynių vandens molekulų. Be to, žinomi du heptahidratai ir monohidratas. Dekahidratas pastovus iki 32,02°, o vienas heptahidratas — nuo 32,02° iki 35,1°. Kitas heptahidratas nepastovus. Kylant temperatūrai, natrio karbonato tirpumas didėja iki 35,1°, o monohidrato tirpumas mažėja. Čia turime panašius santykius, kaip ir natrio sulfate (99 pusl.). Augštesnėse temperatūrose netenka ir paskutinio krištolinio vandens. Natrio karbonato tirpinys vandeny hidrolizuotas ir turi ryškią šarminę reakciją. Labai daug šio junginio suvartojama stiklui ir muilui gaminti.

Beveik visi žinomi natrio junginiai gaunami sodos gaminimo procese arba jie pagaminami, veikiant rūgštimis natrio karbonatą arba natrio hidroksidą.

Natrio bikarbonatas. Ši druska galima pagaminti gryna, leidžiant anglio dioksidą ant natrio karbonato dekahidrato:



$$Na_2CO_3 . 10\,H_2O + CO_2 \rightleftarrows 2\,NaHGO_3 + 9\,H_2O.$$

Hidratas dedamas ant tinklelio, pro kurį nulaša vanduo, gamінąsis vykstant reakcijai. Ši reakcija apverčiama, ir natrio bikarbonatas turi net ir šaltyje pastebimą anglio dioksido stangrumą. Net ir virinamas šios druskos tirpinys išskiria anglio dioksidą. Gryno natrio bikarbonato tirpinys vandeny fenolfta-

lejino atžvilgiu elgiasi neitraliai dėl menkos jono HCO_3' jonizacijos. Ši druska vartojama medicinoje ir duonai kepti.

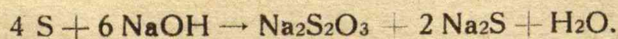
Natrio sulfatas. Natrio sulfatas (tenarditas) sudaro rombinius krištolus ir randamas druskos kloduose, taip pat dvigubąja druska su magnio sulfatu minerale astrakanite $Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$, levejite $Na_2SO_4.MgSO_4.2,5H_2O$, vanthofite $Na_6Mg(SO_4)_4$ ir su kalio sulfatu — glazerite $K_3Na(SO_4)_2$. Jis taip pat užtinkamas mineraliniuose vandenyse, pav. Friedrichschalle'je ir Karlsbado šaltiniuose. Natrio sulfatas susidaro, gaminant druskos rūgštį iš valgomosios druskos ir tarpiniu produktu Le Blanc'o sodos procese. Jis taip pat gaunamas Stasfurte bendru kizerito ($MgSO_4.H_2O$) ir natrio chlorido ištirpinimu vandeny. Atšaldžius tirpinį iki 0^0, natrio sulfato dekahidratas iškrištolėja, o magnio chloridas lieka tirpiny.

Natrio sulfato **dekahidratas, Glauberio druska,** sudaro didelius monoklininius krištolus, kurie ore nustoja dešimties molekulų krištolinio vandens. Šis hidratas lydosi $32,4^0$ temperatūroj; su tirpumo santykiais tarp hidrato ir bevandenės druskos jau esame pirmiau susipažinę (99 pusl.).

Ekzistuoja dar metalinis $Na_2SO_4.7H_2O$, kuris galima lengvai gauti iš persotintų Glauberio druskos tirpinių. Nebūdami tirpiny, krištolai pasidaro drumsti ir skaidosi į mišinį iš $Na_2SO_4.10H_2O$ ir Na_2SO_4.

N a t r i o b i s u l f a t a s gaunamas pašaliniu produktu azoto rūgšties gaminime (palyg. 342 pusl.). Jis vartojamas druskos rūgščiai gaminti $NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl \uparrow$ ir dažnai sieros rūgšties vietoje naudojamas. Natrio rūgščių sulfatų žinoma daugiau, pav.: $Na_3H(SO_4)_2$, $Na_3H(SO_4)_2.H_2O$, $NaHSO_4$, $NaHSO_4.H_2O$, $NaH_3(SO_4)_2$ ir pan. ir pyrosulfatai: $Na_2S_2O_7$, $NaHS_2O_7$.

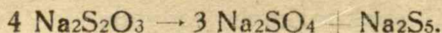
Natrio tijosulfatas. Ši druska gaminama, virinant natrio sulfito tirpinį su siera. Ji taip pat gaunama, virinant sierą su natrio šarmu ir krištolėja iš tirpinio:



$$4\,S + 6\,NaOH \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2S + H_2O.$$

Ji krištolėja su penkiomis vandens molekulomis dideliais, skaidriais, molekulininiais krištolais. Pakaitinta, ji iš pradžios nustoja vandens ir paskui skaidosi, gamindama natrio sulfatą.

kuris yra pastoviausias iš natrio deguonies — sieros junginių, ir natrio pentasulfidą:



$$4\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 3\ Na_2SO_4 + Na_2S_5.$$

Smarkiai pakaitintas natrio pentasulfidas išskiria keturius sieros atomus. Natrio tijosulfatas vartojamas fotografijai negatyvams fiksuoti ir baltinimo reikalams antichloru.

Natrio Fosfatai. Paprastasis natrio fosfatas yra antrinis fosfatas sudėties $Na_2HPO_4 . 12H_2O$. Jis gaminamas, neitralizuojant fosforo rūgštį su natrio karbonatu, ir krištolėja iš tirpinio didelėmis, skaidriomis monoklinėmis prizmomis. Apie jo savybes jau buvo kalbėta (367 pusl.).

Natrio tetraboratas. Ši druska krištolėja su dešimčimi vandens molekulų — didelių, skaidrių prizmų pavidalu sudėties $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$. Kaitinama ji nustoja vandens, ir bevandenė druska lieka stiklo pavidalo mase. Natrio tetraboratas sudaro purpulo glazūrų sudedamąją dalį ir vartojama nituoti ir perlo reakcijoms (431 pusl.).

Natrio silikatas. Druska, kuri esmėje turi metasilikato Na_2SiO_3 sudėtį (palyg. 427 pusl.), vartojama medžiams ir kitoms medžiagoms apdirbti, kad jos būtų atsparios ugniai. Natrio silikatas dažnai vartojamas dailiesiems akmenims gaminti. Būdamas silpnos rūgšties druska, natrio silikatas stipriai hidrolizuojasi, ir jo tirpinys turi stiprią šarminę reakciją.

Natrio jono savybės: analizinės reakcijos. Natrio jonas bespalvis ir jungiasi su visais **neigiamaisiais jonais.** Visos tokiu būdu gautos druskos tirpsta vandeny. Nuosėdų pavidalo galimos tik dvi druskos: natrio floro silikatas, pasigaminąs, dedant silicio floro vandenilio rūgšties į stiprų natrio druskos tirpinį, ir rūgštus natrio pirohidrostibijatas, $Na_2H_2Sb_2O_7$ gaunamas dedant atitinkamą kalio druską į natrio druskos tirpinį. Natrio jonui įrodyti, tirpinys išgarinamas, ir liekana tiriama spektroskopu.

L i t i s.

Ličio junginiai gaminami iš ambligonito, kuris yra aliuminio ir ličio fosfato ir florido mišinys. Be to, ličio randama lepidolite (ličio žėrutyje) ir kituose retai užtinkamuose

mineraluose. Ličio junginių pėdsakai labai paplitę dirvoje ir priimami augalų, ypač tabako ir sviklų, kurių pelenuose šis elementas gali būti spektroskopu įrodytas.

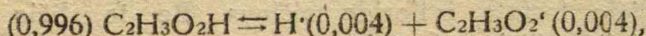
Metalas gaminamas, elektrolizuojant lydytą chloridą; pažeminti ličio druskos lydymosi taškui, į lydinį dedama kiek kalio chlorido. Iš visų šarminių metalų litis turi augščiausius lydymosi ir virimo taškus. Lyginamasis ličio svoris (0,53) mažesnis, negu betkurio kito metalo.

Vandens ir deguonies atžvilgiu šis metalas elgiasi taip, kaip kad ir natris (470 pusl.). Jis betarpiškai ir energingai jungiasi su vandeniliu (LiH), azotu (Li_3N) ir deguonimi (Li_2O), gamindamas pastovius junginius. Ličio chloridas krištolėja oktaedrais (441 pusl.). Sunkus ličio hidroksido ($LiOH$), karbonato (Li_2CO_3) ir fosforo ($Li_3PO_4 \cdot 2H_2O$) tirpumas sudaro griežtą priešingumą kitų šarminių metalų atitinkamų junginių lengvam tirpumui, ir tuo litis panašus į magnį. Ličio junginiai suteikia Bunzeno liepsnai šviesiai raudoną spalvą, o spektras susideda iš šviesiai raudonos linijos ir kiek mažiau šviesios oranžinės linijos. Ličio karbonatas vartojamas medicinai.

Jonų pusiausvyros dėsniai.

Metalų chemijoje jonų reakcijos turi ypač svarbią reikšmę, ir dėl to jonų pusiausvyros nagrinėjimas, kurį jau, progai atsitikus, palietėme pirmiau (210 pusl.), įgauna dar didesnę reikšmę, taigi turime jį smulkiau sekti. Mes skiriame du jonų pusiausvyrų atveju: paprastesnis atvejas yra tada, kada C_2 ir C_3, t. y. anijono ir katijono koncentracija, vienodos; antruoju atveju C_2 ir C_3 dėl buvimo kito junginio su bendru jonu skirtingos, ir šis atvejas kaip tik mums ir reikia ypač išnagrinėti.

Jonų pusiausvyros pastūmėjimas, esant didesnei vieno jono koncentracijai. Paaiškinsime vieno iš dviejų jonų didesnės koncentracijos įtaką acto rūgšties pavyzdžiu. Acto rūgštis priklauso prie silpnesniųjų rūgščių, ir normaliame tirpiny (60 gr. litre) jonizuotoji dalis siekia tik 0,004; todėl pusiausvyroje turime tokį santykį:



$$(0{,}996)\ C_2H_3O_2H \rightleftharpoons H^{\cdot}(0{,}004) + C_2H_3O_2'\ (0{,}004),$$

bet vandenilio jonų koncentracijos (0,004 gr. litre) dar visiškai užtenka, tirpinio rūgšties savybėms pažinti skoniu ir reakcijomis su indikatoriais. Bet, jei į acto rūgšties tirpinį įdedama natrio acetato, tai mažiau jautrūs indikatoriai, kaip antai metiloranžas, daugiau neberodo rūgščios tirpinio reakcijos. Tai galima lengvai išaiškinti. Natrio acetatas stipriai jonizuotas, tad įdėjus jo į acto rūgštį, acetato jonų koncentracija žymiai padidėja; to dėliai acto rūgšties jonų pusiausvyra suardoma, ir didesnės acetato jonų koncentracijos įtaka pasireiškia tuo, kad acto rūgšties pusiausvyra pasistumia sulig augščiau nurodytomis lygtimis į kairę, t.y. j o n ų s k a i d y m a s i s p a s t u m i a m a s a t g a l.

Pažymėsime ženklu $[H^{\cdot}]$ moliarinę vandenilio koncentraciją, ženklu $[C_2H_3O_2{'}]$ — moliarinę acetato koncentraciją, o ženklu $[C_2H_3O_2H]$ — acto rūgšties molekulų koncentraciją pusiausvyroje; tada turėsime:

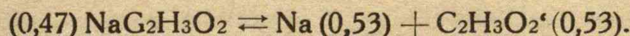
$$\frac{[H^{\cdot}] \times [C_2H_3O_2{'}]}{[C_2H_3O_2H]} = K.$$

Dydis K pastovus, esant betkokiai acto rūgšties koncentracijai, ir taip pat nesikeičia dėl buvimo kitų medžiagų, turinčių bendrą su ja joną; šiuo atveju turime dydžiui $[C_2H_3O_2{'}]$ ar $[H^{\cdot}]$ imti kalbamųjų jonų koncentracijų sumą.

Normalioje acto rūgštyje vandenilio jonų koncentracija $[H^{\cdot}] = 0{,}004$, acetato jonų koncentracija $[C_2H_3O_2] = 0{,}004$, o nedisocijuotos acto rūgšties molekulų koncentracija $[C_3H_3O_2H] = 0{,}996$ arba praktiškai lygi 1. Taigi, pusiausvyros konstantai gauname tokį dydį:

$$\frac{0.004 \times 0.004}{1} = K = (0.0_416).$$

Jei atcto rūgštyje ištirpinama tiek natrio acetato, kad tirpinys šios druskos atžvilgiu prisotintas, tai natrio acetatui turime tokią pusiausvyrą:



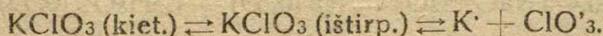
$$(0{,}47)\ NaC_2H_3O_2 \rightleftarrows Na\ (0{,}53) + C_2H_3O_2{'}\ (0{,}53).$$

Tad acto rūgšties ir natrio acetato mišinyje acetato jonų koncentracija $0{,}53 + 0{,}004 = 0{,}534$, arba maždaug 134-syk

didesnė už pačią rūgšties koncentraciją. Taigi, kad sandauga $[H^{\cdot}] \times [C_2H_3O_2']$ liktų pastovi, $[H^{\cdot}]$ turi sumažėti $^1/_{134}$ dalimi savo pirmykščio dydžio; tad $[H^{\cdot}]$ pasidaro lygus maždaug 0,00003, ir likusioji vandenilio jonų dalis jungiasi su atatinkamu acetato jonų kiekiu, gamindama molekulinę acto rūgštį. Taigi, natrio acetato pridėjimas turi tą įtaką, kad vandenilio jonų koncentracija darosi mažesnė už tą kiekį, kuris dar galima įrodyti indikatoriumi, kaip metiloranžu. Lygiai taip, žinoma, veikiamas natrio acetato disocijacijos laipsnis. Bet atskilusių nuo acto rūgšties acetato jonų kiekis reliatyviai toks mažas (0,004 ir 0,53), kad jis natrio acetato disocijacijos laipsnio iš esmės nekeičia. Acetato jonai ir vandenilio jonai, kurie jungiasi į acto rūgštį, dingsta ekvivalentiniais kiekiais. Bet acetato jonų tiek daug, kad šis sumažėjimas vos tepastebimas. Kitoki santykiai, kai jungiasi dvi medžiagos beveik lygaus disocijacijos laipsnio. Natrio chlorido ir chloro vandenilio rūgšties paprastame normaliame tirpiny chloro jonų koncentracija beveik vienoda (0,784 ir 0,676). Todėl, jei vienas natrio chlorido molis ištirpinamas vandeniniam vieno chloro vandenilio tirpiny, tai tuo chloro jono koncentracija beveik dvigubai padidėja. Kad reiškinys $[Cl'] \times [H^{\cdot}]$: HCl liktų pastovus, vandenilio jonų kincentracija [0,784] turi sumažėti bemaž puse; ji tada lygi 0,400, vadinasi, dar 100 kartų didesnė negu moliarinėj aceto rūgštyj. Taigi, visai negalima tiek sumažinti vandenilio jonų koncentracijos s t i p r i o j e rūgštyje, kaip antai chloro vandenilio rūgštyje, kad jų nebegalima būtų beįrodyti indikatoriais; šiam tikslui reikėtų ištirpinti nepaprastai daug kitų jonų.

Prisotintieji tirpiniai. Augščiau išdėstytieji dalykai labai įdomiai taikomi prisotintiesiems tirpiniams, ypač, palyginti, sunkiai tirpstančių medžiagų tirpiniams.

Jau esame pažinę santykius, kurie yra sistėmoje, susidedančioje iš prisotinto tirpinio ir neištirpintosios medžiagos, kuri yra ant dugno (99 pusl.). Prisotintame kalio chlorato tirpiny turime tokias pusiausvyras:



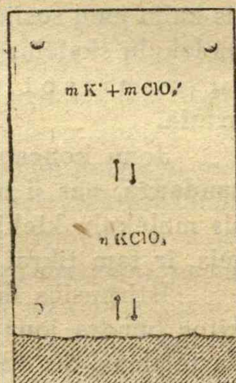
$$KClO_3 \text{ (kiet.)} \rightleftarrows KClO_3 \text{ (ištirp.)} \rightleftarrows K^{\cdot} + ClO'_3.$$

Molekulų tirpimo spaudimas varo kietąją druską į tirpinį; jam

priešingai veikia osmotinis ištirpusios medžiagos spaudimas, ir tirpinys bus prisotintas, kai abu spaudimu bus lygūs (94 pusl.). Bet tirpiny esąs osmotinis spaudimas yra parcijalinių molekulinių spaudimų suma, ir jiems tinka Daltono dėsnis (45 pusl.).

Medžiagos tirpumo pusiausvyra betarpiškai nustatoma tik osmotiniu molekulų spaudimu, o jonai jo atžvilgiu reikia laikyti nepriklausomomis svetimomis sudedamosiomis tirpinio dalimis. Todėl galime pasakyti, **kad tirpiniuose, prisotintuose duotoje temperatūroje, tam tikra ištirpinta medžiaga, ištirpintųjų molekulų koncentracija pastovi, nepareidama nuo kitų ištirpintųjų medžiagų.**

Visas medžiagos tirpumas lygus molekulų ir jų jonų tirpumų sumai. Tad jonų koncentracijai, kaip matysime, turi įtaką kitos medžiagos buvimas, turinčios bendrą joną. 104 piešinys schėmiškai vaizduoja pusiausvyras prisotintame tirpiny. Indo dugne yra kieta druska; prisotintame tirpiny tarp molekulų (n) ir jonų (m) esama pusiausvyros; šis nagrinėjimas darosi paprastesnis dar dėl to, kad anijonų skaičius lygus katijonų skaičiui. Jonų pusiausvyrai taikomas reiškinys (arba išreiškimas):



104 pieš.

$$\frac{[K^{\cdot}] \times [ClO_3']}{[KClO_3]} = K$$

Kadangi prisotintam tirpiny $[KClO_3]$ molekulų koncentracija pastovi, tai išeina:

$$[K^{\cdot}] \times [ClO_3'] = K.[KClO_3] = K'.$$

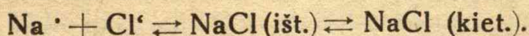
Tokiu būdu prieiname svarbią išvadą, kad **prisotintame tirpinyje moliarinių jonų koncentracijų sandauga pastovi.** Ši sandauga vadinama **jonų sandauga.** Ši išvada labai reikšminga, nes ji įgalina apžvelgti nuosėdų nusodinimo ir ištirpinimo procesus; prie to grįšime paskiau. Pavartosime pirmiau šį dėsnį tam at-

vejui, kada prisotintame druskos tirpinyje esama dar kitos druskos, turinčios bendrą joną.

Pavyzdžiai. Jei į sunkiau tirpstančią druską dedamas koncentruotas tirpinys kitos druskos, kuri turi bendrą joną su pirmąja druska, tai dalis ištirpintosios sunkiai tirpstančios druskos dar iškrinta. Tinkamas to pavyzdys — kalio chlorato prisotintas tirpinys. Kalio jonų ir chlorato jonų koncentracija, palyginti, maža, ir įdėjus kitą, lengvai tirpstantį, chloratą, $[ClO_3]$ galima lengvai padidinti, pav., penkiais kartais. Kadangi sandauga $[K^{\cdot}] \times [ClO_3{}']$ turi likti pastovi, tai $[K^{\cdot}]$ sumažės iki penktadalio pirmykščio savo dydžio; tokiu būdu, dalis kalio jonų susijungs su chlorato jonais į molekulas, ir $(KClO_3)$ molekulų skaičius padidės. Bet, kadangi tirpinys šių molekulų jau prisotintas, tai **naujai susidariusios molekulos iškrinta.**

Jonų koncentracijų sandauga taip pat vadinama **tirpumo sandauga,** nes ji nustato ištirpintą medžiagos kiekį; ištirpintasis molekulų kiekis nesikeičia, bet ištirpintasis jonų kiekis kitėja, ir tam tikrai jonų rūšiai gali būti labai sumažintas.

Ištirpusios medžiagos tirpumo sumažėjimas dėl pridėjimo kitos bendrą joną turinčios medžiagos praktiškai labai dažnai vartojamas. Šis vartojimas ypač turi reikšmę analizinėj chemijoj, kur reikia sunkiai tirpstančios nuosėdos tiek nusodinti, kad jų tirpiny liktų kuomažiausiai. Tai lengva praktiškai atsiekti, imant nusodinimo priemonės perteklių. Gryną natrio chloridą gaminame, įleisdami chloro vandenilio į prisotintą natrio chlorido tirpinį (170 pusl.). Ir šis nusodinimas galima tuo pačiu būdu išaiškinti: dėl chloro vandenilio įleidimo chloro jonų koncentracija labai padidėja, ir kad natrio chlorido jonų sandauga liktų pastovi, dalis valgomosios druskos turi iškristi:



$$Na^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows NaCl\,(\text{išt.}) \rightleftarrows NaCl\ (\text{kiet.}).$$

Pratimai:

1. Natrio peroksido garų tankumas nėra nustatytas. Kodėl jam vis dėl to priskiriama formula Na_2O_2? Kaip reikia rašyti struktūrinė jo formula?

2. Sustatykite schemą pusiausvyrų (281 pusl.), susidariusių, vykstant kalcio sulfido hidrolizui.

3. Kas įvyks, įpylus koncentruoto sidabro nitrato tirpinio į prisotintą (482 pusl.) sidabro sulfato tirpinį?

XXXIV. SKYRIUS.

Šarminiai Žemės metalai.

Chemiškieji šios grupės elementų pažymiai. Šarminiai žemės metalai, kalcis (Ca, atom. svor. 40,07), stroncis (Sr, atom. svor. 87,61) ir baris (Ba, atom. svor. 137,4) sudaro tipingą chemišką grupę, nes patys elementai ir atitinkamieji junginiai vienas į kitą labai panašūs, ir jų savybės kitėja taisyklingai, didėjant atominiam svoriui. Šie metalai išstumia vandenilį iš šalto vandens ir sudaro hidroksidus. Hidroksidai reliatyviai mažai tetirpsta, bet jų tirpiniai turi stipriai šarmines reakcijas. Disocijacijos laipsnio atžvilgiu šie tirpiniai primena šarminių metalų hidroksidus, o sunkaus tirpumo atžvilgiu jie panašūs į „žemės" metalų hidroksidus. Kalcis, stroncis ir baris dvivalenčiai visuose savo junginiuose. Hidroksidai pasigamina, jungiant oksidus su vandeniu, ir, išskyrus bario hidroksidą, visi kaitinami lengvai vėl nustoja vandens. Karbonatai karštyje susiskaido į metalo oksidą ir anglio dioksidą; sunkiausiai suskaidomas bario karbonatas. Nitratai kaitinami skaidosi į metalo oksidą, azoto dioksidą ir deguonį. Tuo atžvilgiu šarminių žemės metalų junginiai šiek tiek panašūs į sunkiuosius metalus ir skiriasi nuo šarminių metalų junginių. Panašiausias į juos baris.

Iš tirpumo lentelės (palyg. 442 pusl.) matome, kad visi kalcio, stroncio ir bario chloridai bei nitratai tirpsta vandeny, ir čia tirpumas mažėja nurodytąją tvarka, Sulfatų ir hidroksidų tirpumai keičiasi plačiose ribose: milijone dalių vandens iš sulfatų tirpsta 2000, 110 ir 2,3 dalys. Hidroksidai gi sulig savo tirpumu sustatyti priešinga tvarka: tirpsta jų 1700, 7700 ir 37000 dalių. Karbonatai beveik lygiai taip sunkiai tirpsta, kaip bario

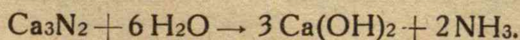
sulfatas. Prie šios grupės taip pat priklauso elementas radijas, arba radis (Ra, atom. svor. 226,0, žiūr. prie urano).

K a l c i o Ca.

Kalcis gamtoje. Kalcis užtinkamas gamtoje chlorido, florido, karbonato, sulfato ir fosfato pavidalais, apie kuriuos kalbėsime paskėliau. Be to, jis sudaro sudedamąją daugelio paplitusių silikatų dalį. Jis taip pat randamas augaluose ir yra svarbi sudedamoji kaulų dalis.

Metalas. Šarminiai žemės metalai negali būti pagaminti, kaip šarminiai metalai, kaitinant karbonatus su angliu. Kitoks jų elgimasis galima, iš dalies, aiškinti sunkiu oksidų lydimusi. Kalcis lengviausiai pagaminamas, elektrolizuojant lydytą jo chloridą. Anodu imamas kiauras, viršuj atdaras anglio cilinderis. Katodą sudaro geležinis į lydinį merkiamas stiebas. Bevandenio kalcio chloridui sulydyti jo pripildomas anglio cilinderis; anodas sujungiamas su katodu anglio stiebu, ir praleidžiama elektros srovė. Anglio stiebas tiek įkaista, kad kalcio chloridas iš dalies lydosi; dabar stiebas gali būti pašalintas, ir srovės eina per lydinį, kuris dėl aukštos srovės šilimos lieka skystas. Kalcis išsiskiria ant katodo ir susirenka ant tynės paviršiaus. Lėtai keliant geležinį katodą, galima ištraukti iš lydytosios masės prilipęs prie katodo metalinis kalcis didėjančio netaisyklingo cilinderio pavidalu. Kalcio cilinderis reikia visą laiką laikyti kontakte su renkančiuosi ant paviršiaus metalu, nes jis pats sudaro katodą. Kalcio chlorido lydymosi taškui pažeminti pridedama kalcio florido ar kalio chlorido.

Kalcis yra baltas, kaip sidabras, krištolinis metalas, kietėlesnis už šviną; jis galima pjauti, traukti ir ploti (lydymosi taškas 760°, lyg. svor. 1,85). Kalcis smarkiai reaguoja į vandenį. Sausas ir šaltas jis mažai tėra aktingas, bet įkaitintas jungiasi su vandeniliu, deguonimi, halogenais ir azotu. Jis dega ore, gamindamas oksido ir nitrado mišinį. Nitrado buvimas galima įrodyti tuo, kad vanduo iš sudegimo produkto išskiria amonijaką:



$$Ca_3N_2 + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Ca(OH)_2 + 2\,NH_3.$$

Kalcio vandenilis CaH_2. Kalcio vandenilis susidaro tiesiog iš elementų; jis sudaro krištolinę masę. Kalcio vandenilis smarkiai vandens skaidomas, čia išsiskiria vandenilis. Jis vartojamas orlaivystėj redukcijos priemone.

Kalcio chloridas $CaCl_2$. Jūros vandeny yra šiek tiek ištirpintų kalcio druskų ir dėl to druskų kloduose užtinkama kalcio sulfato ir polihalito $K_2MgCa_2(SO_4)_4 . 2H_2O$ ir antrinio pakitimo produkto tachidrito $2MgCl_2 . CaCl_2 . 12H_2O$. Kalcio chloridas neturi didelės praktiškos reikšmės; jis susidaro pašaliniu produktu įvairių pramonių procesuose. Pav., kalcio chloridas pasigamina, gaunant amonijaką iš salmijako ir iš kalkių; be to, gaminant kalio chloratą (194 pusl.) ir Solvay'o sodos procese. Išgarinus šios druskos tirpinį, gaunamas heksahidratas $CaCl_2 . 6H_2O$ didelių, lydančiųsi ore, šešiašonių prizmų pavidalu. Dėl didelės kalcio chlorido tirpinio prisitonimo koncentracijos temperatūra, kurioje prisotintas tirpinys yra pusiausvyroje su ledu, labai žema — 48^0 (palyg. 104 pusl.). Šaltam mišiniui pagaminti tinka tik kalcio chlorido hidratas, kuris tirpsta, absorbuodamas šilimą, o ne jo bevandenė druska, nes ji tirpdama paliuosuoja šilimą.

Be heksahidrato, esama dar keleto mažiau vandens turinčių kalcio chlorido hidratų, kurie turi žemesnį garų stangrumą. Pašildžius vandeningą druską augščiau 200^0 temperatūros, gaunama bevandenė druska. Netekęs vandens kalcio chloridas yra akyta masė, kuri vartojama chemiškoj laboratorijoj dujoms bei skysčiams džiovinti. Jame paprastai būna primaišyta kiek kalkių, kurios susidaro, esant augštai temperatūrai, pašalinėj vandens atėmimo reakcijoj



$$(CaCl_2 + H_2O \rightarrow CaO + 2\,HCl).$$

Kalcio chloridu tam tikra erdvė galima džiovinti tik tol, kol erdvės garų stangrumas pasiekia tokį dydį, kurį kalcio chlorido hidratas turi duotojoje temperatūroje. Ir žemose temperatūrose hidratų garų stangrumai dar išmatuojami (palyg. 72 pusl.). Koncentruota sieros rūgštis yra geresnė džiovinimo priemonė negu kalcio chloridas, o fosforo pentoksidas, kurio hidratinė forma (metafosforo rūgštis) neturi matuojamo vandens garų stangrumo, dar geresnė.

Kalcio chloridas sudaro molekulinius junginius netik su vandeniu, bet ir su amonijaku ($Ca\,Cl_2 . 8\,NH_3$) ir su alkoliu.

Sieros vandenilis reaguoja į šią druską, gamindamas chloro vandenilį, dėl to dujos pasidaro nešvarios. Todėl sieros vandenilis džiovinamas fosforo pentoksidu.

Kalcio floridas CaF_2. Šis junginys užeinamas gamtoje kaip floridas, arba lydymo špatas, CaF_2. Jis krištolėja šeštainiais, netirpsta vandeny ir grynas būna bespalvis. Gamtoje randamas lydymo špatas žalsvos spalvos arba fluorescuoja mėlynai. Kalcio floridas iškrinta, įdėjus į kalcio druskos tirpinį tirpstančio florido.

Lydymo špatas vartojamas kaip floro vandenilio rūgšties šaltinis stiklui išėsdinti. Kaip rodo pats pavadinimas (lot. fluere — tekėti), jis lengvai lydosi; kalcio floridas vartojamas metalurgiškuose procesuose gelžuonių (šlako) lydymosi taškui pažeminti (palyg. 104 pusl.) ir tokiu būdu palengvinti jam atskirti nuo metalo.

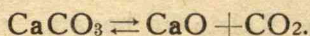
Kalcio karbonatas $CaCO_3$. Labai daug šio junginio užtinkama gamtoje. Būdamas kalkių akmuo, jis sudaro kompaktiškas, neaiškiai krištolines mases, o murmulas krištolinės struktūros. Kreida [1]) susideda iš mažyčių kalkinių organizmų dalelių; kiaušinio lukštas, koralai ir perlai taip pat yra organiškos kilmės kalkių junginiai[2]). Solnhofon'e užtinkama kalkių akmens rūšis, kuri susideda iš plonų sluogsnių ir vartojama litografiškiems darbams. Kalcitas ir dvigubas Islandijos špatas yra grynos, krištolinės kalcio karbonato formos. Kalcito užtinkama plokščių romboedrų pavidalu arba aštriais šešiašoniais krištolais (53 pieš., 187 pusl.), kurie vadinami s k a l e n o e d r u ir priklauso prie tos pačios sistėmos. Visos šios krištolų lytys lengvai skyla lygia greta su trimis susijungimo plokštumomis, gamindamos šeštainio pavidalo romboedrą, kuris pats labai retai teužtinkamas gamtoje (9 pieš., 7 pusl.). Bet kalcio karbonato dar užeinama gamtoje visai kitomis krištolų lytimis, kurios žinomos a r a g o n i t o vardu. Aragonitas pri-

[1]) Kreida, vartojama mokykloje, dažniausiai gaminama iš gipso, o ne iš kreidos.

[2]) Kieti vėžiagyvių ir vabzdžių kiautai yra ne kalkių junginiai, o organiški junginiai (chitinas).

klauso prie rombinės sistėmos, nors, dėl susidarymo kompleksinių krištolų — „dvynių" (dvilinkų), daugumas šio mineralo atstovų savo išorine išvaizda atrodo heksagonalinės sistėmos. Aragonitas, stipriai kaitinamas, virsta daugybe smulkių kalcio krištolų, kurie yra pastovesnė šio junginio lytis. Nusodinant gautas kalcio karbonatas iš pradžių būna amorfinis, bet pamažėl įgauna krištolinę struktūrą. Šaltuose skysčiuose susidaro kalcito krištolai, bet šiltame tirpiny iš pradžios pasigamina ne tiek pastovi modifikacija, būtent aragonitas.

Kalcio karbonatas kaitinamas disocijuoja į anglio dioksidą ir kalkes:



$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2.$$

Esant paprastai temperatūrai, skaidymas nepastebimas, priešingai, kalkės prijungia oro angliarūgštę, nors parcijalinis spaudimas ir žemas. Tačiau, kylant temperatūrai, karbonato anglio dioksido spaudimas didėja, turėdamas apibrėžtą dydį kiekvienai temperatūrai. Jei dujos turi galimumo laisvai išsiskirti, taip kad maksimalinio stangrumo nepasiekiama, tai galų gale susiskaido visas karbonato kiekis. Antra vertus, jei šis bandymas atliekamas uždarytoj erdvėj, kur anglio dioksido spaudimas vis daugiau ir daugiau didėja, tai sistėma pasiekia pusiausvyros būklę. Jei spaudimas didesnis už esančios temperatūros pusiausvyros spaudimą, tai toks anglio dioksido kiekis jungiasi su kalkėmis, kol pusiausvyros būvis bus vėl pasiektas. Šis reiškinys visai analogiškas bario dioksido disocijacijai (30 pusl.) ir skysčio garavimo procesui.

Dujų spaudimas pareina nuo temperatūros. Taip turi būti pagal fazių taisyklę, nes sistėma $CaCO_2 \rightarrow CaO + CO_2$ turi du komponentu CaO ir CO^2 ir tris fazes, — dvi kietas ir vieną dujų pavidalo, taigi ji monovarijantinė. Tik kai viena fazė, pav., CaO, dingsta, ji tampa divarijantinė; esant pastoviai temperatūrai, CO_2 spaudimas galima keisti. Antra vertus, galime reliatyvių trijų fazių kiekį betkaip keisti, ir tai sistėmos pusiausvyros būviui neturės jokios įtakos. Paduotieji skaičiai rodo anglio dioksido dydžius įvairiose temperatūrose:

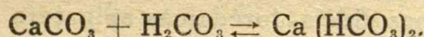
Temperatūra	600°,	700°,	800°,	850°,	900°.
Stangrumas mm-ais:	2,35;	25;	168;	373;	773.

Tad 898° temperat. spaudimas jau pasiekia beveik vieną atmosferą, o 950° jis bus beveik dviejų atmosferų.

Spaudimui esant lygiam 110 atmosferų, kalcio karbonatas CO^2 lydomas 1289° temperatūroj.

Iš kalkių akmens gaunamos g a i l i o s i o s k a l k ė s; be to, jos vartojamos stiklui gaminti. Dažnai gailiosios kalkės taip pat vartojamos lydymo priemone metalurgiškuose procesuose: mineralai, turtingi silicio rūgštimi, lydomi gamina kalcio silikatą ($CaSiO_3$). Daug kalkių akmens taip pat vartojama statybai.

Kietas vanduo. Kalcio karbonatas vandeny beveik visai netirpsta. Šaltame vandeny tirpumas siekia bemaž daugiau, kaip 1 : 100.000; karštam vandeny jis dar mažesnis. Vanduo, turįs angliarūgštės, lengviau ištirpina kalcio karbonatą, dėl pasigaminimo geriau tirpstančio kalcio bikarbonato.



$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2.$$

Kadangi šis procesas apverčiamas, tai vanduo turi turėti anglio rūgšties perteklių. 15° temperat. litras vandens, kuris prisotintas anglio dioksidu (esant 760 mm. spaudimui), ištirpina 0,385 gr. kalcio karbonato, o litras gryno vandens —, tik 0,013 gr. Esant augštesniam anglio dioksido spaudimui, gali tirpti dar didesni kiekiai. Bet jei anglio dioksidas virinant pašalinamas, tai kalcio karbonatas vėl iškrinta.

Vanduo, kuriame yra ištirpusių kalkių arba magnio druskų, vadinamas k i e t u vandeniu. Karbonatas, kuris iškrinta vandenį virinant, suteikia „l a i k i n ą k i e t u m ą", o ištirpintas kalcio sulfatas, kuris, virinant vandenį, neiškrinta, daro „pastovų kietumą". Muilas nesudaro su kietu vandeniu putų, kol kalcis ir magnis iškris stearino, palmitino ir olejino rūgščių (401 pusl.) druskų pavidalu. Todėl, technikoje vandens kietumas matuojamas kiekiu nustatyto muilo tirpinio, kuris reikalingas duotam vandens kieky pastovioms putoms pagaminti.

Vandens kietumas, aplamai, nurodomas k i e t u m o l a i p s n i a i s, tai yra CaO [1]) miligramai 100-te gramų vandens arba CaO gramai 100.000

---

[1]) MgO perskaičiuojamas kaip CaO ir pridedamas, taigi $x\ \frac{CaO}{MgO} = x \cdot \frac{56.07}{40.30}$, kur X reiškia rastuosius mg. MgO.

(šimte tūkstančių) gr. vandens. Tai yra vokiški kietumo laipsniai. Prancūzų kietumo laipsniai—visai analogiški: $CaCO_3$ miligramai 100-te gr. vandens, tad skaičiais jie yra 100,07 : 56,07 = 1,785 kartų didesni už vokiškuosius kietumo laipsnius.

Laikinasis kietumas galima pašalinti, dedant į vandenį gesintų kalkių, kuris paverčia anglio rūgšties perteklių kalcio karbonatu. Pastovusis kietumas galima pašalinti pridedant natrio karbonato. Abiem atvejais kalcio karbonatas nusodinamas arba pašalinamas filtruojant. Jei vanduo turi pakankamai laisvo CO_2, tai vandens kietumas taip pat galima pašalinti, pridėjus vien tik natrio šarmo.

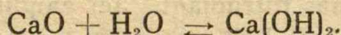
Garų katiluose iš kietojo vandens po virinimo lieka akmuo (sunkios nuovirų nuosėdos), turįs visas druskas, kurios pirma buvo tirpiny. Panašiai dėl kieto vandens išgaravimo susidaro ant olų skliautų stalaktitai; šąląs ant olos dugno vanduo sudaro stalagmitus.

Kalcio oksidas CaO. Grynas kalcio oksidas gaminamas, kaitinant gryną murmulą ar kalcitą. Techniškiems reikalams degamos kalkės iš kalkių akmens ypatingos rūšies krosnyse. Jungtinėse Amerikos Valstybėse paprastai krosnis pirmiau pripildoma kalkių akmenų, o paskui kūrenama iš apačios. Kitu metodu anglį ir kalkių akmenį eilioja (deda į krosnį pakaitomis sluogsniais), o gautasis produktas pašalinamas iš apačios. Šis antrasis metodas reikalauja mažiau kuro, nes procesas vyksta nepertraukiamai, ir krosnis niekuomet neatšąla, bet užtat degintos kalkės čia sumišusios su anglio pelenais. Abiejuose metoduose oro srovė turi traukti anglio dioksidą, kad jo (anglio dioksido) parcijalinio spaudimo kritimas mažintų priešingąją reakciją (palyg. 166 pusl.). Juo geriau oras traukia, juo žemesnė temperatūra, kurioje kalkės gali būti deginamos (palyg. 489 pusl.). Augšta degimo temperatūra kenksminga ir dėl to, kad iš kalkių ir molio, kurio dažnai užtinkama kalkių akmenyje priemaišomis, pasigamina lengvai lydąsis kalcio silikatas; pastarasis įsiskverbia į negesintų kalkių akis (poras), jas užkemša, ir dėl to kalkių gesinti tobūlai paskui negalima.

Grynas kalcio oksidas yra balta, akyta, kieta medžiaga. Jis nesilydo net perkūno (sprogstamųjų) dujų liepsnoje, bet lydosi elektros šviesos lanke, kuriame jis gali būti įkaitintas net

iki virimo. Natriu arba angliu jis gali būti redukuojamas tik elektros šviesos lanko temperatūroje.

Kalcio hidroksidas Ca $(OH)_2$. Jei degintos kalkės (vopna) apipilamos vandeniu, tai pirmiau vanduo mechaniškai jų akių absorbuojamas, o paskui lėtai vyksta chemiškas procesas, kuriuo pasigamina kalcio hidroksidas:



$$CaO + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2.$$

Kalcio hidroksidas yra smulkūs milteliai, kurie užima didesnį tūrį negu degintos kalkės. Šis procesas apverčiamas, ir aukštoje temperatūroje hidroksidas vėl netenka vandens. Degintos kalkės, gautos iš gryno kalkių akmens, gesinasi lengvai ir vadinamos „riebiomis" kalkėmis, o degintos kalkės, gautos iš kalkių akmens, kuriame yra primišę smėlio arba magnio karbonato, vadinamos „liesomis" kalkėmis. Šios kalkės gesinasi lėtai ir dažnai netobūlai ir kietėja daug smarkiau.

Kalcio hidroksidas sunkiai tirpsta vandeny; 600-uose dalių vandens 18° temperat. tirpsta viena dalis hidroksido, o 100° temperat. tirpumas beveik dukart mažesnis. Tirpinys turi stipriai šarminę reakciją. Dėl savo pigumo kalkės visur vartojamos dirbtuvėse, kai tik reikalingas šarmas. Tad jis (hidroksidas) šarmuose užima tokią pat vietą, kaip sieros rūgštis — rūgščių tarpe. Jis dažnai vartojamas vandeniniame tirpiny, vadinamas „kalkių pienu" arba, sumaišytas su mažu vandens kiekiu, tešla.

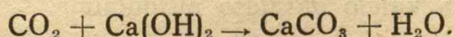
Reakcijai, pav., kalio bei natrio šarmų gamyboje, paisoma visuomet tik ištirpintosios dalies, kuri, reakcijos suvartota, pavaduojama vis nauju ištirpusiu kiekiu.

Kalkės vartojamos kaikuriose technikos šakose: šarmams, chloro kalkėms ir „vopnai" gaminti, plaukams nuo skurų, nuo garbuojamųjų (išdirbamųjų) odų pašalinti ir šviečiamosioms dujoms valyti.

K a l c i o   p e r o k s i d a s $CaO_2 . 8 H_2O$ gaunamas iš kalkių akmens ir vandenilio peroksido.

Kalkių skiedinys ir cementas. Kalkių skiedinys (vartojamas statyboje) yra mišinys iš gesintų kalkių, vandens ir dau-

gelio smėlio. Skiedinys kietėja. Sukietėjimo procesas tas, kad oro anglio dioksidas veikia kalcio hidroksidą:

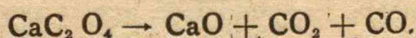


$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O.$$

Sukietėjus kalkių skiediniui paviršiuje, procesas eina toliau labai lėtai, ir praslenka daugelis metų, kol sukietėja gilesni sluogsniai. Tarp smėlio dalelių pasigamina smulkių kalcio karbonato krištolų, ir tokiu būdu galų gale gaunama kieta masė. Smėlys turi dvigubą reikšmę: viena, kalkių skiedinys lieka akytas ir dėl to anglio dioksidas gali geriau įsiskverbti į vidų, antra, jis kliudo plyšiams pasigaminti, kurie susidarytų dėl gniužimo, lydinčio kalcio karbonato druskos gaminimąsi. Kietėti kalkės pradeda tik tada, kai reikalingas kalkių skiediniui paruošti vandens perteklius yra išgaravęs; dėl to paprastasis kalkių statybos skiedinys netinka drėgnoms vietoms, pav., rūsių skliautams.

Cementas susidaro, stipriai kaitinant kalkių akmens ir molio mišinį, ir produktas atšaldytas smulkiai sutrinamas. Iš kaikurių naturalių kalkių akmenų, kurie turi 20 % molio, cementas gaunamas vien tik deginant. Kai cementas sumaišomas su vandeniu, jis pamažu virsta kieta mase. Šitaip jis sukietėja ir vandenyje ir ore. Apie chemišką cemento struktūrą kolkas tebėra įvairių nuomonių; ir vykstą, jam kietėjant, procesai dar mažai tėra išaiškinti.

Kalcio oksalatas CaC_2O_4. Ši druska galima pastebėti pro mikroskopą daugelio augalų ląstelėse. Jo aptinkama adatų arba žirnelių pavidalo krištolais. Kalcio oksalatas iš visų kalcio druskų mažiausiai tetirpsta, ir dėl to jo gaminimasis yra reagentas kalcio jonams įrodyti. Kalciui kiekybiškai nustatyti pilamas amonio oksalato tirpinys į neitralų ar silpnai šarminį kalcio druskos tirpinį. Nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos vandeniu ir stipriai įkaitinamos tigly. Paskui pasigaminusysis kalcio oksidas atsveriamas:

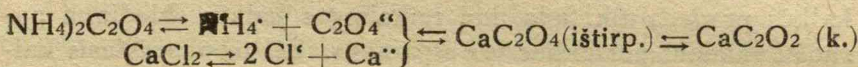


$$CaC_2O_4 \rightarrow CaO + CO_2 + CO.$$

Nusodinimo teorija. Jau buvo pirmiau apie tai nurodyta

(484 pusl.), kad tirpumo sandaugos dėsnis pritaikomas sunkiai tirpstančių nuosėdų nusodinimui ir ištirpinimui išaiškinti. Dabar tai pasvarstysime smulkėliau; tinkamu pavyzdžiu imsime tik ką išdėstytą kalcio oksalato nusodinimą.

Kai kalbama apie „netirpstančias" nuosėdas, tai, teisingai galvojant, nėra tikslu, nes tėra tik sunkiai tirpstančių nuosėdų, ir **skystis, kuriame yra susidarę nuosėdų, yra nuosėdų prisotintas tirpinys.** Jei skystis, kuriame yra susidarę nuosėdų, nebūtų buvęs prisotintas, tai kuri nors nuosėdų dalis turėtų tirpti, kol skystis taptų prisotintas. Tad kalcio oksalato nusodinimas iš kalcio chlorido tirpinio, pridėjus amonio oksalato, išreiškiamas šia schėma:



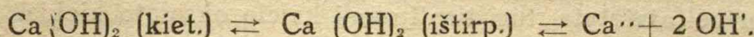
Kaip matome, kalcio oksalatas iškrinta iš prisodinto kalcio oksalato tirpinio.

Šiame *prisotintame* tirpiny, kaip žinome, jonų sandauga $[Ca^{··}] \times [C_2O_4^{''}]$ pastovi. Jei pirmykščiai tirpiniai būtų buvę tiek praskiesti, kad, juos sumaišius, jonų sandauga neturėtų pastovaus dydžio, *tai nepasigamintų jokių nuosėdų*. Tokiu būdu, prieinama prie tokios **nuosėdų pasigaminimo taisyklės: kai dviejų jonų rūšių koncentracijų sandauga didesnė už tirpumo sandaugą prisotintame jiems besijungiant susidariusio junginio tirpiny, tai šis junginys iškrinta.** Žinoma, dažniausiai sudaro nuosėdas tos medžiagos, kurios mažai tirpsta, vadinasi, kurių tirpumo sandauga maža.

Nuosėdų ištirpimo taisyklė. Iš tikką išdėstytų samprotavimų išvedama betkokiam jonogenui tirpimo taisyklė; ji beveik visai atitinkamai formuluojama: **kai dviejų jonų rūšių koncentracijų sandauga tirpiny mažesnė už tirpumo sandaugą prisotintame jiems susijungus susidariusio junginio tirpiny, tai šis junginys tirpsta,** jei jis tirpiny būna kietas. Paprasčiausiu atveju ši taisyklė reiškia, kad medžiaga tirpsta skystyje, kuris dar nėra jos prisotintas, bet netirpsta skystyje, jau prisotintame šia medžiaga; ji, svarbiausia, pritaikoma painesniu atveju, kai

netirpstančios nuosėdos tirpsta tarpusaviu veikimu su kita medžiaga.

Pritaikinimai. Junginio tirpumas grynam vandeny visai apibrėžtas. Pav., pusiausvyra kieto kalcio hidroksido ir jo tirpinio vandeny 18° temperatūroj pasiekiama tada, kai kiekviename 100-te cm^3 vandens būna ištirpinta 17 mg. kalcio hidroksido:

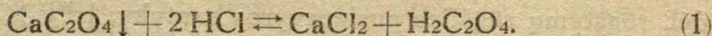


$$Ca(OH)_2 \text{ (kiet.)} \rightleftarrows Ca(OH)_2 \text{ (ištirp.)} \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + 2\,OH'.$$

Bet, jei tirpinys turi jonų, kurie jungiasi su Ca jonais arba su hidroksilo jonais, tai jonų sandauga sumažėja, ir todėl tirpsta nauji kalcio hidroksido kiekiai, kol jonų sandauga vėl pasiekia savo dydį. Pav., pridėjus šiek tiek betkokios rūgšties (duodančios $H^{\cdot}$) prie kalcio hidroksido tirpinio, OH' ir $H^{\cdot}$ jungiasi į vandenį, ir kietas kalcio hidroksidas tirpsta, kol jonų sandauga pasiekia savo pirmykštį dydį; dabar, žinoma, $Ca^{\cdot\cdot}$ jonų skaičius didesnis už OH' jonų skaičių. Jei rūgšties tebededama toliau, kol ji sudarys perteklių, tai, galiausiai, OH' jonų koncentracija bus lygi labai mažam dydžiui, kurį $[OH']$ užima vandens jonų sandaugoj $[OH'] \times [H^{\cdot}]$. Ši hidroksilo jonų koncentracija tokia maža, kad tirpumo sandaugos dydis kalcio hidroksidui visai nepasiekiamas; todėl kalcio hidroksidas, galiausiai, visiškai ištirpsta.

Šis sunkiai tirpstančios bazės neitralizacijos pavyzdys mums palengvins suprasti kitų jonogenų tirpimo procesus, kurie dabar bus aiškinami.

Rūgščių veikimas sunkiai tirpstančių druskų. Buvo minėta, kad oksalato pavidalo kalciui nusodinti tirpinys turi būti neitralus. Stiprios rūgštys šias nuosėdas ištirpina; druskos rūgštis jas tirpina į kalcio chloridą ir rūgštymų rūgštį:

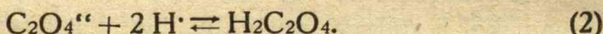


$$CaC_2O_4 \downarrow + 2\,HCl \rightleftarrows CaCl_2 + H_2C_2O_4. \qquad (1)$$

Rūgščių veikimas „netirpstančių" druskų chemijoj labai daug

reiškia, o analiziniuose procesuose yra toks svarbus veiksnys, kad jis reikalauja atskirai panagrinėjamas. Duotasis kalcio oksalato pavyzdys tipingas, tad juo pasinaudosime tam dalykui nušviesti.

Einant pirmiau išdėstytomis taisyklėmis (494 pusl.) kalcio oksalatas (arba betkokia kita druska) iškrinta, kai tik būna pasiekta tirpingumo sandauga $[Ca^{\cdot\cdot}] \times [C_2O_4'']$. Jei priimsime, kad disocijacija visiška, tai tirpumo sandauga šiuo atveju bus $[0{,}0_443] \times [0{,}0_443]$. Tirpingumo sandauga gali kristi žemiau šio dydžio, pašalinus $Ca^{\cdot\cdot}$ jonus ar C_2O_4'' jonus, ir kad pusiausvyra būtų vėl atstatyta, turi tirpti nauji kalcio oksalato kiekiai. Jonai gali būti suvartojami dviem būdais: (1) sujungiami su kita jonų rūšimi į dar sunkiau tirpstantį junginį, (2), sudarant tirpstantį junginį, kuris tik mažai disocijuotas. Kalio hidroksido pagaminimas iš potašo ir kalcio hidroksido (452 pusl.) yra pavyzdys (1) reiškiniui; kalcio oksalato tirpinimas atitinka antrą atsitikimą. Rūgštymų rūgšties anijonas jungiasi su pridėtos rūgšties (paprastai stiprios rūgšties) vandenilio jonais į molekulinę rūgštymų rūgštį

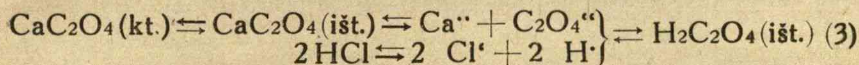


$$C_2O_4'' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows H_2C_2O_4. \quad (2)$$

Kadangi mes esame priėmę, kad ištirpintasis kalcio oksalatas yra visiškai disocijuotas, tai nauji oksalato jonų kiekiai gali susidaryti tik dėl to, kad dalis kalcio oksalato tirpsta.

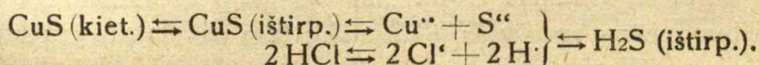
Šiam savo nagrinėjimui priimame, kad naujai susidariusi rūgštis silpnai disocijuota. Lygčių (2) pusiausvyroje C_2O_4'' jonų koncentracija turi būti mažesnė negu prisotintame kalcio oksalato tirpiny. Rūgštymų (Oksalo) rūgštis nepriklauso prie labai silpnų rūgščių; būdama dvibazė rūgštis, ji ypač disocijuota į $H^{\cdot}$ ir HC_2O_4' jonus, o HC_2O_4' jonai, iš dalies, dar suskaidyti į $H^{\cdot}$ ir C_2O_4''. Bet iki šiolei nėsame domėję̨si dar vienu svarbum veiksniu. Druskos rūgštis, kuria naudojamės nuosėdoms ištirpinti, priklauso prie labai stiprių rūgščių ir atskelia vandenilio jonus daug didesnės koncentracijos negu rūgštymų rūgštis. Todėl, rūgštymų rūgšties pusiausvyros santyky, $[H^{\cdot}]^2 \times [C_2O_4''] = [H_2C_2O_4] = K$ ir $= KC_2O_4''$ jonų koncentracija įgaus labai mažą dydį, t. y. susidarys nedisocijuota rūgštymų rūgštis. Kad nuosėdoms ištirpinti neužtenka vien $H^{\cdot}$ jonų buvimo, bet tik didelis

H' jonų perteklius tepastumia atgal rūgštymų rūgšties disocijaciją tiek, kad tirpsta nauji kalcio oksalato kiekiai. Iš tikrųjų, silpna rūgštis, kaip antai acto rūgštis, vos teveikia kalcio oksalato nuosėdas. Tad turime tokią pusiausvyrų sistėmą:



Iš to gauname šią **bendrą išvadą: sunkiai tirpstanti rūgšties druska ištirpinama kitos rūgšties, jei ši rūgštis stipriau jonizuota negu pirmoji.**

Bet daugeliu atvejų sunkiai tirpstančios silpnų rūgščių druskos neištirpinamos net ir stipriomis rūgštimis, ypač pačių silpnų rūgščių akivaizdoje. Aiškinama tuo, kad tokios druskos dar sunkiau tirpsta negu kalcio oksalato tipo junginiai, ir neigiamųjų jonų koncentracija tiek maža, kad ji net ir stipriosios rūgšties akivaizdoje neperžengia tirpumo sandaugos dydžio. Daugelis sulfidų, pav., CuS, praskiestoj druskos rygštyj netirpsta (284 pusl.). Vario sulfido tirpumo sandauga $[Cu^{\cdot\cdot}] \times [S'']$ vandeny, kuris prisotintas sieros vandeniliu, tokia maža, kad daugiklis $[S'']$ mažesnis negu S'' jonų koncentracija sieros vandenilio pusiausvyroje $[H^{\cdot}]^2 \times [S'']$ stiprios rūgšties akivaizdoje, sieros vandenilio disocijaciją dar pastumiančios atgal. Susidaro tokios pusiausvyros:



Todėl, pirma nurodytą taisyklę turime dar papildyti, kad **sunkiai tirpstančios druskos ir stiprių rūgščių neištirpinamos.** Prie šio reiškinio dar grįšime, aprašydami atskirus sulfidus (žiūrėk kadmį).

Prie minėtųjų taisyklių pritaikinamų pavyzdžių yra labai daug; prisiminsime angliarūgštės gaminimą iš murmulo (380 pusl.), sieros vandenilio — iš geležies sulfido (278 pusl.) ir fosforo rūgšties — iš kalcio fosfato (354 pusl.). Analiziniams tikslams druskų skirtumas pagal jų tirpumą rūgštyse turi ypatingą reikšmę; kaikurios druskos tirpsta vandeny, kitos gi ištirpina-

mos acto rūgšties (netirpstą karbonatai ir keletas sulfidų, pav. FeS ir Zn S), dar kita druskų dalis tirpsta tik stipriose mineralų rūgštyse (pav., kalcio oksalatas ir daugelis sulfidų); galiausiai, yra tokių druskų, kurios netirpsta jokiose rūgštyse (bario sulfatas ir kitos netirpstančios stiprių rūgščių druskos).

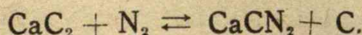
Netirpstančiųjų druskų nusodinimas rūgščių akivaizdoje.

Procesas, priešingas ištirpimui, t. y. nusodinimas, pareina nuo tų pačių sąlygų: **netirpstanti druska, kuri ištirpinama rūgšties, negali būti nusodinama šios rūgšties akivaizdoje.** Taip antai kalcio oksalatas gali būti nusodintas acto rūgšties akivaizdoje, bet ne stiprių mineralinių rūgščių akivaizdoje. Vario sulfidas ir bario sulfatas nusodinami betkokios rūgšties akivaizdoje, o geležies sulfidas ir kalcio karbonatas rūgščiam tirpiny nenusodinami.

Tačiau, stipri mineralinė rūgštis kalcio oksalato nusodinti nekliudo, jei tik pašalinamas H' jonų perteklius, kuris pastumia atgal rūgtymų rūgšties disocijaciją. Tai įvykdoma, įdedant betkokią bazę arba natrio acetato. Acetato jonai $C_2H_3O_2'$ jungiasi su H· jonais į silpnai disocijuotą acto rūgštį, kurios buvimas kalcio oksalato nusodinti nekliudo.

Kalcio karbidas CaC_2. Šio junginio gaminimo metodas jau buvo mūsų aprašytas (375 pusl.); taip pat esame jau kalbėję apie acetileno susidarymą, veikiant vandeniui kalcio karbidą (390 pusl.). Kalcio karbidą surado 1862 m. W ö h l e r'i s, ir pirmą kartą jį pagamino B o r c h e r s'a s 1891 metais, kaitindamas elektra. 1892 metais jo labai daug pagamino W i l s o- n a s Kanadoj.

Kalcio cijanamidas $CaCN_2$. Leidžiant azotą ant raudonai įkaitinto kalcio karbido, šis prijungiamas; čia išsiskiria šilima:



$$CaC_2 + N_2 \rightleftarrows CaCN_2 + C.$$

Šis procesas apverčiamas, ir todėl labai aukštose tempe-

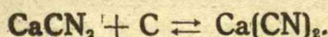
ratūrose (1300—1400°) iš kalcio cijanamido ir anglio susidaro karbidas ir azotas, o tarp 700 ir 1000° reakcija iš esmės lygčių atžvilgiu vyksta iš kairės į dešinę. Ši reakcija suradėjų, F r a n k ' o ir C a r ' o, pritaikinta techniškai azotui jungti. Techniškasis produktas sudaro pilkus miltelius ir susideda iš 57% kalcio cijanamido, 21% kalcio hidroksido, 14% anglio, 2% SiO_2 ir 4% geležies. Kalcio cijanamidas labai plačiai vartojamas trąšoms, tačiau apie jo reikšmę esama dar įvairių nuomonių.

Labai įdomus chemiškas šio junginio elgimasis. Jis visiškai suskaidomas vandens garų, ir visas azotas išsiskiria amonijako pavidalu (žiūr. 32 pusl.).



$$CN_2Ca + 3H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3.$$

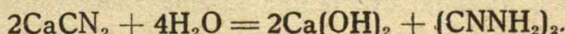
Be to, kalcio cijanamidas — patogi medžiaga cijanidams gauti, kurie technišku atžvilgiu taip pat labai svarbūs junginiai. Jei kalcio cijanamidui susidarant gautas mišinys $CaCN_2 + C$ pakaitinamas kartu su valgomąja druska iki lydantis, tai gaunamas kalcio cijanidas:



$$CaCN_2 + C \rightleftarrows Ca(CN)_2.$$

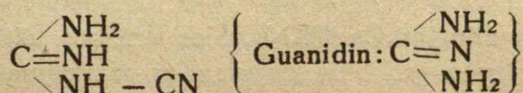
Šis procesas apverčiamas, bet, laikantis tam tikrų temperatūrų, gali būti taip vykdomas, kad gaunama gerokai cijanido.

Iš kalcio cijanamido, veikiant vandeniu, taip pat galima gauti gerai krištolėjąs dicijanamidas, kuris yra neitralus junginys:

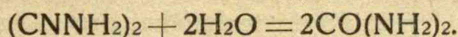


$$2CaCN_2 + 4H_2O = 2Ca(OH)_2 + (CNNH_2)_2.$$

Kalcio cijanamidas paprastai laikomas cijanamido kalcio druska $N \equiv C - NH_2$; dicijanamidas yra turbūt cijanguanidinas.

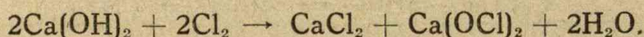


Iš dicijandiamido galima, prijungiant vandens, lengvai gauti šlapalas (palyg. 404 pusl.):



$$(CNNH_2)_2 + 2H_2O = 2CO(NH_2)_2.$$

Chloro kalkės CaCl (ClO). Šiam junginiui (palyg. 182 pusl.) pagaminti į kameras, kuriose yra kalcio hidroksido, $Ca(OH)_2$ plonais sluogsniais, leidžiama chloro. Nustojus chlorui jungtis, sustabdoma dujų srovė ir po kiek laiko atsiurbiamas chloro perteklius. Chloro kalkių pagaminimas reiškiamas šiomis lygtimis:



$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O.$$

Tokiu būdu, iš chloro kalkių turėtume gauti chloro kalkes, kurios turi 49% chloro, bet, iš tikrųjų, chloro jose būna visuomet mažiau. Geros chloro kalkės turi 36—37% chloro.

Chloro kalkės yra mišra druska CaCl (ClO), o ne ekvimolekulinis mišinys iš kalcio chlorido ir kalcio hipochlorido, kuris taip pat turėtų tą pačią sudėtį; šitai įrodo tai, kad, viena, chloro kalkės nesilydo, kaip kad kalcio chloridas, ir, antra — kalcio chloridas negali būti iš jo ištraukiamas alkoliu.

Chloro kalkės tirpsta vandeny, ir tirpiny yra $Ca^{\cdot\cdot}$, Cl' ir ClO' jonai. Veikiant stiprioms rūgštims, atsipalaiduoja chloro vandenilio ir hiperchlorinė rūgštys. Rūgštusis tirpinys turi oksiduojamų ir baltinamų savybių. Silpnos rūgštys, pav. anglio rūgštys, atpalaiduoja tik hipochloritinę rūgštį (palyg. 183 pusl.), ir todėl sausi milteliai ore labiau kvepia šia rūgštimi negu chloru. Daug chloro kalkių vartojama baltinti ir taip pat dezinfekcijai, nes jos sunaikina puvimo ir ligų bakterijas.

Taip pat žinoma $Ca(OCl)_2$, kuris iškrinta, išgarinus koncentruotą chloro kalkių tirpinį.

Kalcio nitratas Ca $(NO_3)_2$. Šios druskos užtinkama žemės dirvoje ir gryna gali būti lengviausiai gaminama iš murmulo ir

azoto rūgšties; iš tirpinio iškrištolėja nitratas. Kalcio nitratas sudaro įvairius hidratus. Tetrahidratas $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$, sudarąs skaidrias, monoklinines prizmas, susidaro paprastoje temperatūroje. Bevandenė krištolinė kalcio nitrato druska lengvai tirpsta alkoly. Laboratorijoje kalcio nitratu naudojamasi azoto peroksidui džiovinti. Pakaitintas, jis skaidosi (palyg. 344 pusl.) į azoto dioksidą, deguonį ir kalkes.

Kalcio sulfatas $CaSO_4$. Šios druskos labai daug užeinama gamtoje. Mineralas anhidritas $CaSO_4$ randamas druskos kloduose. Jis neturi krištolinio vandens, ir jo krištolai priklauso prie rombinės sistėmos. Dihidrato $CaSO_4 . 2H_2O$ užtinkama dažniau. Jo grūdų pavidalo masė sudaro alebastrą; gerai išsivysčiusiuose monokliniuose krištoluose jis vadinamas gipsu. Stasfurto druskos kloduose užtinkama galybė ir polihalito $Ca_2MgK_2(SO_4)_4 . 2H_2O$.

Hidratas $CaSO_4.2H_2O$ visuomet susidaro, nusodinant kalcio sulfatą iš tirpinių. Kalcio sulfato tirpumas yra 18^0 temperat. viena dalis 500-tuose dalių vandens; tirpumas kitėja neįprastu būdu, pareidamas nuo temperatūros: iki 38^0 jis lėtai didėja, paskui mažėja. Aukštesnėj temperatūroj gipsas nustoja savo krištolinio vandens ir virsta anhidritu. Perėjimo taškas guli 65^0 temperatūroj. Vandens jis netenka sunkiai, nes iš pradžios susidaro nepastovūs tarpiniai laipsniai. Sausas gipsas arba jo prisotintas tirpinys, pakaitintas iki maždaug 107^0, iš pradžių sudaro pushidratį $CaSO_4 . 1/2H_2O$. Dar daugiau netekdamas vandens, esant reliatyviai žemoms temperatūroms, jis virsta lengvai tirpstančiu, aktingu anhidritu, ir tik ilgiau pakaitintas augštesnėse temperatūrose, pamažėl įgauna netirpstančią pastovią lytį.

Gipso skiedinys yra pushidračio ir tirpstančio anhidrito mišinys. Jis gaminamas iš gipso, virinant ar kaitinant augščiausiai iki 180^0. Sumaišius su vandeniu, greitai vėl pasigamina dihidratas kietos masės pavidalo. Jei gipsas buvo perdaug įkaitintas, tai jis sukietėja gana lėtai. Gipso sukietėjimas reikia aiškinti didesniu hidrato ir tirpstančio anhidrito tirpumu, palyginti su dihidratu, ir susipynimu (susiraizgymu) daugelio mažų, greit

susidarančių gipso adatėlių. Atsipalaidavimą lydi šilimos išsiskyrimas. Taip pat šiek tik padidėja ir tūris; nuo to pareina tinkamas lyčių (arba formų) išpildymas gipso liejyklose. Priemaišos (kaip antai molis) atsipalaidavimą gali sulėtinti arba ir pagreitinti.

Grindžiamasis gipsas gaunamas deginant gipsą arba naturalų anhidritą 1000—1300° temperat. Čia visuomet susidaro truputys CaO, nuo kurio pareina ypatingosios grindžiamojo gipso savybės. Jis su vandeniu lėtai teatsipalaiduoja. Bet masė tampa nepaprastai kieta ir atspari orui, ir dėl to šis gipsas (mielas) vertesnis už pirmąjį. Jis vartojamas statyboje.

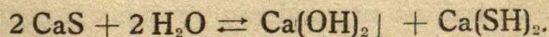
Gipso skiedinys labai dažnai vartojamas gipso liejybai (Gipsabgüsse), statybos reikalams (ornamentikai, grindims ir t. t.); be to, jis vartojamas keramikoje lytims (formoms). Norėdami suteikti gipsui dramblio kaulo išvaizdą, jį prisotina parafino ar stearino tirpiniu žibalo etere; išgaravus žibalo eterui, parafinas išpildo akis (poras) ir apsaugo gipsą nuo įsiskverbiančio vandens veikimo. Šis gipsas galima nuplauti. Gipso skiedinys gaminamas iš gipso ir smėlio ir sumaišomas, vietoj vandens, su vandeniniu klijaus tirpiniu arba klijumi.

Kalcio sulfidas CaS. Šis junginys labai lengva gaminti, stipriai kaitinant kalcio sulfato miltelius su medžių angliu. Sulfatas redukuojamas:



$$4\,C + CaSO_4 \rightarrow CaS + 4\,CO.$$

Kalcio sulfidas sunkiai tirpsta vandeny, tačiau dėl hidrolizinio skaidymosi į kalcio hidroksidą ir kalcio hidrosulfidą, jis vis dėlto iš lėto tirpsta (palyg. 284 pusl.). Ši reakcija, matyti, taip gerai nevyktų, jei priešingoji reakcija nebūtų susilpninta kalcio hidroksido nusodinimu:



$$2\,CaS + 2\,H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2\downarrow + Ca(SH)_2.$$

Dėl kalcio sulfido nepastovumo vandens atžvilgiu amonio sulfidas iš kalcio tirpinio sulfido nenusodina.

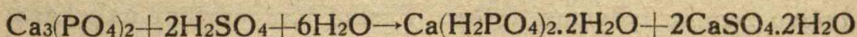
Paprastas kalcio sulfidas šviečia tamsoje, jei jis pirma buvo paliktas saulės šviesoje. Tą pačią savybę turi bario sulfidas. Todėl, šie sulfidai vartojami šviečiamosioms spalvoms (fosforescencija) gaminti. Ši savybė pareina nuo mažų vanadžio, bismuto ir kitų junginių priemaišų, nes išvalytieji sulfidai nešviečia.

Kalcio fosfatai. Tretinio kalcio ortofosfato $Ca_3(PO_4)_2$ užtinkama daugely vietų f o s f o r i t o vardu. Jis turbūt atsiranda iš gyvulių liekanų. Šis junginys taip pat užtinkamas guane drauge su azoto junginiais. A p a t i t a s $Ca_3(PO)_4)_2$. CaF_2, dviguba druska su kalcio floridu, yra paplitęs mineralas ir sudedamoji daugelio uolienų dalis. Ortofosforo rūgštis sudaro apie 83% kaulų pelenų; jos irgi užeinama augalų pelenuose. Jos gali būti gaunama nuosėdų pavidalu, įdėjus tirpstančio tretinio fosfato į kalcio druskos tirpinį.

Kadangi kalcio fosfatas yra silpnos rūgšties druska ir nepriklauso prie labai sunkiai tirpstančių druskų, tai jis ištirpinamas praskiestomis mineralinėmis rūgštimis (palyg. 496 pusl.), gamindamas HPO_4'' ir H_2PO_4' jonus. Įdėjus į tirpinį šarmo, pav. amonio hidroksido, tretinis kalcio fosfatas vėl nusodinamas (palyg. 598 pusl.).

Kalcio fosfatas, ypač, vartojamas fosforui ir fosforo rūgščiai gaminti (353 pusl.) ir tinkamomis trąšomis. Dirvos kalcio fosfatas susidaro, skaidantis uolienoms, turinčioms fosfatų. Bet jo išteklius vis labiau ir labiau išsemiamas pasėtų augalų. Šiam nuostoliui išlyginti, dirvą tręšiama fosfatais. Fosforitas, kaulų pelenai, turi tą ydą, kad jis sunkiai tirpsta vandeny, nors naturaliajame vandeny, turinčiame druskų, kaip antai natrio chloridą, jis truputį tirpsta (palyg. 496 pusl.); bet augalai juos priima perlėtai, taip kad šis fosfatų įtręšimas nelabai veikia. Todėl, duodama pirmenybė „superfosfatui" (žiūrėk žemiau).

Pirminio kalcio ortofosfato, superfosfato, gaunama labai daug iš fosforito — sieros rūgšties veikimu. Tam tikslui naudojamasi nekoncentruota „kameros rūgštimi", nes šiame procese sunaudojamas vanduo. Medžiagos imamos kiekiais, atitinkančiais lygtis:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2.2H_2O + 2CaSO_4.2H_2O$$

Sumaišius druską su rūgštimi, tuoj prasideda reakcija, lydima šilimos išsiskyrimo, ir, galiausiai gaunama sukepusi abiejų hidratų masė. Šis mišinys sutrinamas, džiovinamas ir parduodamas maišuose „superfosfato" vardu. Pirminis kalcio fosfatas, sudarąs superfosfato sudedamąją dalį, lengvai tirpsta vandeny ir dėl to labai tinka trąšoms.

Fosforitai taip pat ištirpinami, veikiant fosforo rūgštimi:

$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$, ir gaunamas vertesnis produktas vadinamas dvigubas superfosfatas

Kalcio silikatas $CaSiO_3$. Grynas kalcio metasilikatas $CaSiO_3$ užtinkamas mineralo **volastonito** pavidalu ir yra sudedamoji dalis daugelio mineralų, kaip antai granato, asbesto ir ceolito. Jis galima pagaminti, nusodinant natrio metasilikato tirpinį kalcio druskos tirpiniu (424 pusl.) arba sulydant sutrintą putnagą (kvarcą) su kalcio karbonatu arba kalkėmis:



$$SiO_2 + CaCO_3 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2.$$

Be kalcio metasilikato, tenka dar paminėti silikatas $2CaO.\ SiO_2$; jis nors gamtoje ir neužtinkamas bet turbūt yra vienas susidariusių portlando cemente, vykstant hidraulinių junginių degimo procesui.

Stiklas. Paprastasis stiklas yra dvigubas natrio ir kalio silikatas arba homogeniškas šių dviejų silikatų mišinys su silicio rūgštimi.Jo sudėtis atitinka maždaug formulą $Na_2O.\ CaO.\ 6SiO_2$; jis gaunamas, lydant natrio karbonatą. kalkių akmenį ir gryną smėlį:



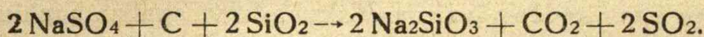
$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6\,SiO_2 \rightarrow Na_2O\,.\,CaO\,.\,6\,SiO_2 + 2\,CO_2.$$

Lengvai lydomam stiklui pagaminti imama mažiau putnago. Šis stiklas vadinamas **natrio stiklu,** arba — dėl lengvo **lydymosi** — **minkštu stiklu.** Iš pradžių paimtos medžiagos kaitinamos iki gana augštos temperatūros, kad dujos galėtų lengvai išsiskirti, tačiau žemiau lydymosi taško. Paskui temperatūra pakeliama iki maždaug 1200°, kol visa masė susilydo ir tampa skaidri. Ga-

liausiai, išlydytajai masei duodama atšalti krosnyje iki 700 — 800°, ir šioje temperatūroje substancija įgauna tolimesniam apdirbimui reikalingą klampumą.

Plokščiam stiklui gauti minėtąją substanciją lieja dideliais lakštais ir jų paviršių dailina (poliruoja), kol jis pasidaro plokščias. Langų stiklas paruošiamas, išpučiant stiklo masę į ilgus cilinderių pavidalo „burbulus", kurie paskui iš vienos pusės perrėžiami deimantu. Gautieji išgaubti stiklo lapai dedami ant šamotų plokštelių tam tikrose krosnyse, kur jos minkštėja ir įgauna lygų pavidalą. Paprasti stiklo aparatai gaminami iš lengvai lydomo natrio stiklo, kuris, būdamas stipriai įkaitintas, lengvai suminkštėja ir suteikia liepsnai geltoną spalvą (palyg. 462 pusl.). Visi stiklo daiktai turi būti lėtai atšaldomi tam tikrai (specijaliai) įrengtose krosnyse. Greitai atšaldytas stiklas būna įtemptas ir, paliestas, lengvai sprogsta.

Bonkos paruošiamos iš nevalytos substancijos. Jų spalva pareina, ypač, nuo geležies silikato. Pigiems stiklams paruošti vietoj brangaus karbonato dažnai imamas natrio sulfatas. Šiuo atveju sulfatui redukuoti pridedama sutrintų medžių anglių:



$$2\,NaSO_4 + C + 2\,SiO_2 \rightarrow 2\,Na_2SiO_3 + CO_2 + 2\,SO_2.$$

Minkštas stiklas veikiamas vandens. Suplakus sutrintą stiklą su vandeniu, po kiek laiko tirpsta tiek natrio silikato, kad tirpinys duoda su fenolftalejinu (palyg. 259 pusl.) šarminę reakciją (rausvą spalvą).

Bohemiškas (čekiškas), arba **kietasis stiklas** lydosi daug sunkiau negu natrio stiklas, ir taip pat mažiau tirpsta vandeny. Bohemiškasis stiklas yra kalio stiklas, bet jo sunkus lydymasis pareina, ypač, nuo daugybės silicio. Iš šio stiklo paruošiami aparatai tam tikriems tikslams, kurie pasižymi sunkiu lydymuosi ir netirpstamumu. Jei vietoj kalkių, imamas švino oksidas, tai gaunamas natrio **švino stiklas**, žinomas **flintglaso** vardu. Jis turi didelį lyginamąjį svorį ir stiprią šviesos lūžimo savybę. Iš jo paruošiami optiniai stiklai ir visokeriopos rūšies papuošalai.

Spalvotasis stiklas gaunamas, dedant į paprastąją substanciją nedidelius įvairių oksidų kiekius. Oksidai jungiasi su sili-

cio rūgštimi, gamindami spalvotus silikatus. Pav., kobalto oksidas nudažo stiklą mėlynai, chromo ar vario oksidas — žaliai, o uranas — geltonai. Metalinis varis bei auksas sudaro kolojidinį tirpinį stikle ir suteikia jam rubino raudonumo spalvą. Vario stiklas paruošiamas, dedant į lydinį vario oksido ir kokią nors redukcijos priemonę (alavo). Pieno stiklas turi smulkiai sutrintą kalcio fosforą ar krijolitą suspenduotu pavidalu, o baltas emalis paruošiamas, dedant alavo oksido į lydytą stiklo masę.

Stiklas yra tipinga amorfinė medžiaga (palyg. 87 pusl.). Kadangi jis neturi krištolinės struktūros ir pakaitintas išlėto suminkštėja, nerodydamas ryškaus lydymosi taško, tai jis laikomas peršaldytu skysčiu. Daugumas atskirų silikatų lengvai krištolėja ir turi apibrėžtą sukietėjimo (arba lydymosi) tašką. Stiklas galima laikyti įvairių silikatų tirpiniu. Laikant stiklą ilgesnį laiką temperatūroj, kurioj jis pradeda minkštėti, kaikurios jo sudedamųjų dalių iškrištolėja, ir stiklas tampa nebeskaidrus. Šis procesas vadinamas „devitrifikacija".

Kalcio jonas: analizinės reakcijos. Kalcio jonas bespalvis; jis dvivalentis ir jungiasi su neigiamaisiais jonais. Kalcio druskų tirpumas vandeny įvairus. Kokybiniame analize sunkiu kalcio karbonato, fosfato ir oksalato tirpimu naudojamasi kalcio jonui įrodyti. Lengviausiai šis elementas pažįstamas pagal plytos raudonumo spalvą, kurią jo junginiai suteikia Bunzeno liepsnai, ir pagal jo spektrą, kuris turi labai pobūdingą raudoną ir žalią brūkšnį.

Stroncis Sr.

Stroncio junginiai savo fiziškomis ir chemiškomis savybėmis labai panašūs į kalcio junginius.

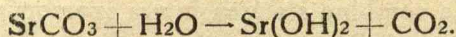
Stroncis gamtoje. Stroncio karbonatas $SrCO_3$ užtinkamas minerali **stroncijanito** pavidalu ir yra izomorfinis su aragonitu. Sulfatas **celestinas** $SrSO_4$ pasitaiko dažniau. Jis sudaro rombinius krištolus, izomorfinius su anhidridu, ir dažnai būna šviesiai

mėlynos spalvos. Celestino užtinkama drauge su elementarine siera Sicilijoj. Laisvas metalas gali būti gaunamas elektrolizo būdu iš lydyto chlorido.

Stroncio junginiai. Visi stroncio junginiai gaminami iš naturaliojo (gamtos) karbonato arba iš sulfato. Karbonatas ištirpinamas rūgštyse, o sulfatas pirmiau redukuojamas angliu į sulfidą, o paskui ištirpinamas rūgštyse.

Stroncio chloridas $SrCl_2$ iškrinta iš savo tirpinio heksahidrato pavidalu. **Stroncio nitratas** krištolėja iš karštų savo tirpinių — bevandenių oktaedrų pavidalu. Iš šalto vandens gaunamas tetrahidratas. Bevandenės druskos mišinys su siera, medžių angliu ir kalio chloratu vartojamas pirotechnikoje dailiosioms ugnims (fejerverkams) „raudonajai spalvai" teikti. Oksidas SrO gali būti gaunamas, įkaitinus stroncio karbonatą, bet dėl mažo šio junginio disocijacijos spaudimo stroncio oksidas gaunamas daug sunkiau negu kalcio oksidas iš kalcio karbonato. Todėl, jis paprastai gaminamas, **kaitinant nitratą ar hidroksidą.**

Stroncio hidroksidas gaunamas, skaidant stroncio karbonatą perkaitintų vandens garų srovėje:



$$SrCO_3 + H_2O \rightarrow Sr(OH)_2 + CO_2.$$

Ši reakcija vyksta lengviau negu paprastoji karbonato disocijacija, nes, hidroksidui gaminantis, atsipalaiduoja energijos, ir ši, iš dalies, išlygina tą energiją, kuri suvartojama karbonatui suskaidyti. Anglio dijoksido parcijalinio spaudimo pažeminimas vandens garais taip pat šį procesą palengvina.

Hidratas krištolėja iš vandens pavidalu $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ir vartojamas cukrui iš syvų (melazės) išskirti. Iš kondensuotų cukrinių burokų syvų leidžiama iškrištolinti kiek galima cukraus; sirupo liekanos, melazė, kad dar ir turi cukraus, bet šis cukrus jau nebekrištolėja. Šiam cukrui gauti, veikiama stroncio hidroksidu, tad gaunama sunkiai tirpstančių sacharatų su-

dėties $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$ arba $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$. Sacharatas filtro spaustuvais (presais) atskiriamas nuo syvų (melazės), paskui sumaišomas su vandeniu į tešlą, kuri prisotinama anglio dioksido. Kitu filtravimu netirpstąs stroncio karbonatas atskiriamas nuo cukraus tirpinio, ir cukrus gaunamas iš tirpinio garinant ir iškrištolinant. Tokiu pat būdu dažnai naudojamasi ir kalcio hidroksidu, kuris sudaro trikalcio sacharatą.

Stroncio jonas dvivalentis ir sudaro netirpstantį karbonatą, sulfatą ir oksalatą. Stroncis pažįstamas pagal karminiškai raudoną spalvą, kurią jis suteikia Bunzeno liepsnai. Jo spektras pasižymi keletu raudonų brūkšnių ir vienu labai pobūdingu žydriu brūkšniu.

Baris Ba.

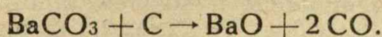
Bario junginiai savo fiziškomis ir chemiškomis savybėmis primena stroncio ir kalcio junginius. Visi bario junginiai, kurie ištirpinami vandens arba silpnų rūgščių, nuodingi.

Baris gamtoje. Panašiai kaip stroncis ir baris užtinkamas gamtoje karbonato $BaCO_3$ pavidalu, vadinamuoju **viteritu.** Viteritas krištolėja rombine sistėma ir yra izomorfinis su aragonitu; be to, baris užtinkamas gamtoje sulfato, $BaSO_4$, pavidalu, **sunkaus špato** arba **barito** (graik. βαρύς — sunkus), kuris taip pat krištolėja rombine sistėma ir yra izomorfinis su anhidritu. Bario sulfato lyginamasis svoris yra 4,5, o kitų lengvų metalų junginių lyginamieji svoriai aplamai neprašoka 2,5. Laisvasis metalas sidabro baltumo ir gaunamas, elektrolizuojant lydytą chloridą.

Bario junginiai gaunami, veikiant rūgštimis karbonatą arba iš pradžių redukuojant angliu sulfatą į sulfidą arba paverčiant karbonatą oksidu ir paskui veikiant produktus rūgštimis.

Bario karbonatas $BaCO_3$. Šis karbonatas galima suskaidyti tik labai augštoje temperatūroje (apie 1500°); susidaręs oksi-

das lydosi ir tuo apsunkina tolimesnio karbonato skaidymąsi. Todėl, bario karbonatas pakaitinamas su trintais medžių angliais (palyg. 382 pusl.):



$$BaCO_3 + C \rightarrow BaO + 2\,CO.$$

Bario karbonatas nusodinamas, dedant natrio karbonato į vandenines ištraukas iš nevalyto bario sulfido. Šis junginys taip pat gaunamas, sulydant sutrintą baritą su natrio karbonato pertekliumi ir ištraukiant vandeniu iš lydytos masės natrio druskas.

Sulfatas ir sulfidas. Naturalus bario sulfatas yra šaltinis daugeliui bario junginių gauti. Nusodintasis sulfatas, pagamintas iš sieros rūgšties ir vandeninės bario sulfido ištraukos, vartojamas baltiems dažams gauti, popieriui išlyginti ir kartais netikriems švino baltilams padirbti. Ši druska nepaprastai sunkiai tirpsta vandeny ir beveik visai neveikiama net ir daugumo chemiškų reagentų. Ji kiek tirpsta karštoje koncentruotoje sieros rūgštyje, ir iš šio tirpinio iškrištolėja junginys $BaSO_4\,H_2SO_4$ arba $Ba(HSO_4)_2$. Panašias savybes turi ir kalcio bei stroncio sulfatai. Šie junginiai susiskaido vandeniu, gamindami netirpstančius sulfatus.

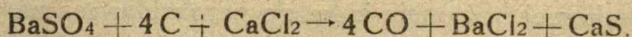
Bario sulfato ir cinko sulfido mišinys vartojamas dažyti (litoponas, žiūr. ten.).

Bario sulfidas BaS, panašiai kaip kalcio ir stroncio sulfidai, sunkiai tirpsta vandeny, bet jis vandens pamažėl hidroliziškai suskaidomas į hidroksidą ir hidrosulfidą ir dėl to tirpsta. Jis susidaro, kaitinant bario sulfato miltelius medžių angliais:



$$BaSO_4 + 4\,C \rightarrow BaS + 4\,CO.$$

Chloridas ir chloratas. Bario chloridas $BaCl_2 . 2H_2O$ paprastai gaminamas kaitinant bario sulfidą kalcio chloridu. Bario sulfido susidarymas ir jo perėjimas į bario chloridą galima sujungti į vieną procesą:



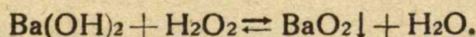
$$BaSO_4 + 4\,C + CaCl_2 \rightarrow 4\,CO + BaCl_2 + CaS.$$

Greitai veikiant lydinį vandeniu, galima bario chloridas atskirti nuo kalcio sulfido, prieš jam žymiai susiskaidant. Bario chloridas krištolėja rombinėmis plokštelėmis dihidrato $BaCl_2 . 2H_2O$ pavidalu. Priešingai kalcio ir stroncio chloridui, bario chloridas nėra higroskopiškas ir išskiria vandenį, nepagamindamas druskos rūgšties.

Bario chloratas $Ba(ClO_3)_2$ susidaro, tirpinant nusodintą bario karbonatą chloro rūgšties tirpiny. Jis iškrinta gražių, monokmininių krištolų pavidalu ir, sumaišytas su siera ir medžių angliu, vartojamas „žaliosioms ugnims".

Oksidai ir hidroksidai. Bario oksidas BaO gaminamas iš bario karbonato arba bario sulfido. Antruoju atveju leidžiamas drėgnas anglio dioksidas viršuj bario sulfido ir gautasis bario karbonatas suskaidomas vandens garais. Grynasis oksidas gaunamas, kaitinant bario nitratą. Su vandeniu bario oksidas smarkiai jungiasi, gamindamas bario hidroksidą. Pakaitinus jį ore arba deguonyje, susidaro dioksidas BaO_2. Šiuo procesu ir priešinga reakcija paremtas B r i n'o surastasis metodas deguoniui iš oro gaminti (30 pusl.). Iš oro turi būti rūpestingai ištraukiamas anglio dioksidas ir drėgmė, nes bario karbonatas ir bario hidratas reikalingose šioms reakcijoms temperatūrose nesusiskaido.

Bario dioksidas BaO_2, kuris gaminamas jungiant deguonį su bario oksidu, sudaro pilką masę (tešlą). Sumaišius bario hidroksido ir vandenilio peroksido tirpinius, iškrinta krištolinis hidratas:



$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightleftarrows BaO_2 \downarrow + H_2O.$$

Krištolai turi sudėtį $BaO_2 . 8H_2O$. Tuo pačiu būdu galima pagaminti ir kalcio bei stroncio peroksido hidratai. Iš hidratų gaunami grynieji peroksidai baltų miltelių pavidalu, atsargiai kaitinant tuštumoj (vakume). Stroncio ir kalcio peroksidai galima pagaminti iš oksidų ir deguonies, tik suteikus augštą spaudimą (Fr. Fi-

scher'is, Bergius). Bario peroksidas vartojamas vandenilio peroksidui gaminti (219 pusl.).

Bario hidroksidas $Ba(OH)_2$ iš šios grupės hidroksidų lengviausiai tirpsta. Tirpinys vadinamas „barito vandeniu". Iš minėtųjų trijų hidroksidų bario hidroksidas pastoviausias, ir nesiskaido kaitinamas iki lydymosi. Jis krištolėja iš šilto prisotinto tirpinio hidrato $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ pavidalu. Barito vanduo dažnai vartojamas kiekiniame analize kaipo tinkamas šarmas.

Natrio ir kalio šarmas lengvai prijungia oro angliarūgštę, ir susidaręs karbonatas gadina tirpinius. Bario karbonatas, priešingai — iškrinta, ir dėl to tirpiny turima tik bario hidroksido.

Bario nitratas $Ba(NO_3)_2$. Ši druska gaunama, tirpinant bario sulfidą, oksidą ar karbonatą azoto rūgštyje. Jis krištolėja iš tirpinio be krištolinio vandens.

Analizinės kalcio grupės reakcijos. Bario jonas bespalvis ir dvivalentis. Daugelis bario junginių netirpsta vandeny; bario sulfatas net ir rūgščių neištirpinamas. Bario druskų spektras pasižymi eile žalių ir oranžinių brūkšnių (linijų).

Tirpiniuose, turinčiuose kalcio, stroncio ir bario druskas, mielo (gipso) vanduo sudaro bario bei stroncio sulfato nuosėdas, o kalcio druskos nenusodinamos. Stroncio sulfato tirpinys tenusodina tik bario sulfatą. Kalcio oksalatas nusodinamas acto rūgšties akivaizdoje, o stroncio ir bario oksalatai lieka tirpiny.

Pratimai:

1. Sutvarkykite šios grupės metalų chromatus pagal jųjų tirpumą. Palyginkite šios grupės metalų karbonatų, oksalatų ir sulfatų tirpumą.

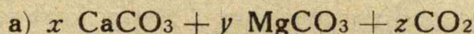
2. Kokia molekulinė koncentracija kalcio chlorido tirpinio, užšąlančio — 48° temperatūroj?

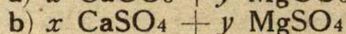
3. Kas vadinama fosforescencija, kas — florescencija (palyg. fizikos vadovėlį)?

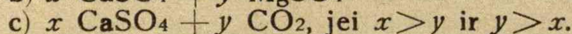
4. Koks 150° temperatūroj tūrių santykis azoto dioksido ir deguonies, kurie išsiskiria, kalcio nitratui skaidantis? Koks skirtumas tarp šio tūrių santykio 150° ir kambario temperatūrose?

5. Kas galima spręsti apie mielo (gipso) tirpimo šilimą, remiantis jo tirpumo kitėjimu, kintant temperatūrai (178 pusl.)?

6. Išsiaiškinkite vyksmus (procesus), vykstančius šalinant vandens kietumą, sustatydami lygtis kiekvienai reakcijai atskirai, jei vandeny yra ištirpusios šios medžiagos:


a) x $CaCO_3 + y$ $MgCO_3 + z CO_2$


b) x $CaSO_4 + y$ $MgSO_4$


c) x $CaSO_4 + y$ CO_2, jei $x > y$ ir $y > x$.

7. Išaiškinkite pagal jonų hipotezą stroncio sulfato nusodinimą mielo (gipso) vandeniu, ir kodėl kalkių druskų negalima nusodinti mielo vandeniu.

8. Sustatykite lentelę šios grupės elementų ir jų junginių savybėms palyginti.

9. Ar šios grupės elementai yra tipingi metalai, ar jie kuriuo nors atžvilgiu yra metalojidų pobūdžio?

XXXV SKYRIUS.

Varis, sidabras, auksas.

Šie trys vieną grupę sudarą metalai užtinkami gamtoje laisvi ir žinomi jau nuo seniausiųjų laikų. Jie visur vartojami pinigams kalti ir papuošalams gaminti. Jie yra trys geriausieji elektros laidininkai, ir kiekvienas jų turi didžiausią (maksimalinį) elektros laidumą atitinkamame elementų lentelės perijode. Kalumo ir valkumo atžvilgiais sidabras stovi tarp aukso ir vario, bet jis praleidžia elektros srovę geriau už tuodu metalu.

Chemiškieji vario grupės pažymiai. Varis (Cu, atom. svoris 63,57), sidabras (Ag, atom. svor. 107,88) ir auksas (Au, atom. svor. 192,2) perijodinėj sistėmoj stovi dešinėį antrosios eilės pusėj, bet chemiškuoju atžvilgiu šie elementai griežtai skiriasi nuo šarminių metalų, esančių kaimynystėj su jais kairėj pusėj.

Šarminiai metalai.	Varis, sidabras, auksas.
Visi jie vienavalenčiai ir sudaro tik vieną junginių eilę. Visi halogenų junginiai tirpsta vandeny.	Cu sudaro dvi junginių eili: Cu^{I} ir Cu^{II}; Ag — vieną eilę: Ag^{I}; Au dvi eili: Au^{I} ir Au^{III}. Vienavalentės eilės hologenų junginiai netirpsta.
Labai veiklūs (aktingi); greit oksiduojasi; išstumia visus kitus metalus iš savo junginių (įtempimc eilė, 268 pusl.).	Priklauso prie veikliausiųjų (aktingiausiųjų) metalų; tik varis oksiduojasi ore; išstumiami daugumo kitų metalų. Todėl gamtoje užtinkami laisvi.

Oksidai ir hidroksidai stipriai šarminiai. Halogenų junginiai nesihidrolizuoja.	Oksidai ir hidroksidai silpnai šarminiai (išskyrus AgO_2). Halogenų junginiai hidrolizuojasi (išskyrus sidabro halogenų junginius). Todėl sudaro daugelį bazinių druskų.
Niekuomet nesudaro anijono. Taip pat nesudaro kompleksinių katijonų.	Dažnai sudaro anijonus, pav., $K.Cu(CN)_2$, $K.Ag(CN)_2$, $K.AuO_2$, $K.Au(CN)_2$, ir kompleksinius katijonus, pav., $Ag(NH_3)_2.OH$ ir $Cu(NH_3)_4.(OH)_2$.

Kadangi sidabras ir auksas indiferentiški (abejingi) deguoniui ir lengvai gaunami iš savo junginių kaitinant, tai jie kartu su platinos metalų grupe vadinami „tauriausiais metalais".

Vienavalenčiai varis ir auksas kaikuriais atžvilgiais panašūs į Hg^I ir Tl^I, dvivalentis varis užneša į Zn^{II}, Mn^{II}, Fe^{II} ir Ni^{II}, o trivalentis auksas — į Al^{III} ir Fe^{III}. Ši grupė, iš tikrųjų, nevienoda, ir dėl artimo panašumo kuris pasireiškia metaluose pagal jų valentingumą ir chemiškas savybes, jų palyginimas su visiškai kitų grupių elementais dažnai būna nepaprastai pamokomas.

Vienavalenčio vario junginiai pažymimi vario (1) junginiai, pav., vario (1) chloridas ($CuCl$), o dvivalenčio vario junginiai — vario (2) junginiais, pav., vario (2) chloridas ($CuCl_2$)[1],

Varis Cu.

Chemiškieji elemento pažymiai. Varis, mums nagrinėjant metalus, yra pirmasis metalinis elementas, turįs du valentingumu ir sudarąs to dėliai dvi druskų eili.

Svarbiausi vario (1) junginiai šie: Cu_2O, $CuCl$, $CuBr$, CuJ, $CuCN$, Cu_2S. Vario (1) junginiai pastovesni už atitinkamuosius vario (2) junginius, iš kurių jie susidaro, jiems patiems susiskaidant, kaip antai jodidas ir cijanidas ($2CuJ_2 \rightarrow 2CuJ + J_2$), arba

---

[1]) Pastaba: elemento valentingumai pažymimi taip pat, pridedant prie jo pavadinimo atitinkamą galūnę „o" arba „i"; „o" reiškia žemesnį elemento valentingumą, „ir" — augštesnį. Pav., Cuprn = Cu^I, cupri = Cu^{II}, Auro = Au^I, auri = Au^{III}. Vertėjai.

juos kaitinant. Vario (1) halogenų junginiai ir jo cijanidai bespalviai ir netirpsta vandeny; bet vario (1) chloridas, kuris lengvai oksiduojasi ore į vario (2) chloridą, įgauna žalią spalvą. Jonas $Cu^{\cdot}$ bespalvis.

Vario (2) junginiai gausesni, nes prie jųjų priklauso ir deguonies rūgščių druskos, pav. $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$. Grynų CuJ_2 ir $Cu(CN)_2$ negalima gauti, nes jie skaidosi, gamindami vario (1) druskas. Bevandenės druskos paprastai bespalvės arba geltonos, bet jonas $Cu^{\cdot\cdot}$ mėlynas, ir dėl to vandeniniai vario (2) druskų tirpiniai taip pat mėlyni. Su vario (2) junginiais dažniau susiduriama negu su vario (1) junginiais; vario oksidas, sulfatas ir acetatas praktiškai pritaikomi. Visos tirpstančios vario druskos nuodingos.

Elektrolizuojant vario druskas, duotasis elektros kiekis nusodina dveja tiek vario iš vario (1) druskos, kiek iš vario (2) druskos (226 pusl.), nes vario (1) jonas perneša dvigubai mažesnį krovinį negu vario (2) jonas.

Vario (1) druskoms dažnai teikiama padvigubinta formula (Cu_2Cl_2 ir kt.). Tačiau, molekuliniai svoriai organiškuose tirpikliuose (palyg. 208 pusl.) daugeliu atvejų sutampa su paprastosiomis formulomis. Kaikurie didesni molekuliniai svoriai ir vario (1) chlorido garų tankumas (6,6, beveik atitinkąs Cu_2Cl_2) yra asocijacijos padarinys (netobūlos disocijacijos vaisius, palyg. 162 pusl.). Tačiau, daugelis kompleksinių junginių, kaip antai HCl (=$HCuCl_3$), kurie galima laikyti rūgščiomis druskomis), verčia spėti, kad šios formulos reikia padvigubinti. Kadangi šių druskų elgimąsi gana gerai atitinka paprastosios formulos, tai jomis ir naudosimės (žiūrėk žemiau sidabro).

Varis gamtoje. Laisvo vario užtinkama Aukštojo ežero apylinkėse, Kinijoj ir Japonijoj. Sulfidų, vario kolčedano $CuFeS_2$ ir vario blizgučio Cu_2S, randama Mantanoj, Anglijos pietvakariuose, Ispanijoj ir Vokietijoj. Malachitas $Cu_2(OH)_2CO_3$(= =$Cu(OH)_2 . CuCO_3$) ir vario lazūras $Cu_3(OH)_2 . (CO_3)_2$ (= =$Cu(OH)_2 . 2CuCO_3$) yra baziniai karbonatai, kurių randama Sibiro kalnuose. Kupritas, arba raudona vario rūdis Cu_2O, taip pat svarbios rūdys. Šio elemento pavadinimas (Cuprum) kilo nuo senųjų vario rūdynų ant Kipro salos, kurie jau seniai išsemti. Vario taip pat randama kaikurių paukščių plunksnose

ir žuvies menkės kraujo hemocijanine, kurios arterinis kraujas mėlynas, o veninis — bespalvis.

Vario gavimas iš rūdžių. Grynam, gamtoje užeinamam, metaliniam variui gauti, reikia metalas nuvalyti tik nuo esančios uolienos. Tai įvykdoma, sutrinant ir perplaunant uolienų mases ir sulydant beveik švarius vario miltelius į lydinį. Karbonatas ir rūdys sulydomi kartu su angliu ir tuo būdu redukuojami į metalą.

Iš sulfidų vario gauti sunku ir dažnai tam reikia sudėtingų pritaikinimo metodų. Tai aiškinama dviem priežastim. Kiti metalai, kaip antai, geležis ir cinkas, daug lengviau jungiasi su deguonimi negu su siera, ir dėl to šių metalų sulfidai lengvai paverčiami oksidais — deginant; su variu įvyksta kaip tik priešingas reiškinys. Net nesant daugeliui oro ir kelis kartus deginant, vario rūdžių sieros kiekis tik lėtai temažėja. Be to, daugelis vario rūdžių sumišusios su dideliu geležies sulfidų kiekiu, kurie reikia atskirti nuo vario rūdžių oksiduojant ir paskui paversti į silikatą (smėliu). Silikatas lengvai skystėja ir atsiskiria nuo lydyto vario ir vario sulfido mišinio. Montanoje dirbama paprastesniu metodu. Iš pradžių rūdą apdegina, kol dalinai oksiduojasi. Potam ją lydo tam tikroj krosny, kur ji patenka į didelius geležinius indus, vadinamus Besemer'o bakus, kurių sienų vidus išklotas kvarcitu. Į šį lydinį įpučiama kartu su smėliu oro srovė. Geležis oksiduojasi į FeO ir pereina į silikatą, siera išsiskiria sieros dioksido pavidalu, ir panašiu būdu čia atsiskiria arsenas ir švinas. Bakas dabar ištuštinamas, ir geležies silikatas iškyla į paviršių zinzdrų[1]) pavidalu ant vario. Tokiu būdu gautas varis gana švarus; jis pilamas į dideles plokštes ir išvalomas elektrolizo būdu (žiūrėk žemiau).

Variui gauti iš neturtingų rūdžių naudojamasi šlapiais būdais. Viename šių būdų rūdys deginamos su valgomąja druska. Varis, tokiu būdu pereina į vario chloridą, kuris galima ištirpinti vandeny ir atskirti nuo geležies oksido ir kitų primišusiu medžiagų. Ir sidabro pėdsakai drauge pereina į tirpinį (AgCl) ir nusodinami, dedant kalio jodido. Paskui varis išskiriamas

[1]) Zinzdros, dzindros — gargožė, kalvėrūdos, sankrekos, gelžuonys, rusiškai šlak — iš vokiškos die Schlacke, kuri betgi dvireikšmė [2. putelės, kurių susidaro lydant rūdos mišinį, svilėsiai, svil(t)ai]. Dbš.

geležies ir sudaro rusvą, dumblo pavidalo, masę ($Cu^{\cdot\cdot} + Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + Cu \downarrow$).

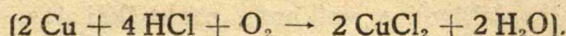
Vario savybės, stipriai veikiamos mažiausių priemaišų, kaip antai, vario (1) oksido ar sulfido, kurie tirpsta lydytame metale. Bet vario grynumui statomi labai dideli reikalavimai, nes grynasis varis kaliausias, valkiausias (tampriausias) ir laidžiausias, ir kaip tik šios savybės daro jį tinkamą įvairiems pritaikinimams. Todėl, didelė parduodamojo vario dalis valoma elektrolizo būdu; šiuo metodu gaunamas varis, kuriame pašalinės priemaišos galima įrodyti tik jautriausiais reagentais. Katodais imamos plonos vario skardos, kurios aptrauktos grafitu, kad nusodintas varis būtų lengva atskirti, o anodais — storos vario plokštelės. Šiuos elektrodus kabina pakaitom ir arti vieną prie kito dideliam bake, pripildytam vario sulfato tirpinio. Visi katodai sujungiami su neigiamuoju dinamo mašinos poliu, o visi anodai — su teigiamuoju. $Cu^{\cdot\cdot}$ juda į katodą ir nusodinamas; SO_4'' juda į anodą, kur varis ekvivalentiniu kiekiu pereina į jonų stovį. Taigi, vario sulfato kiekis lieka nepasikeitęs, ir elektrolizo veikimas praktiškai tas, kad varis pernešamas iš vienos plokšties į kitą (palyg. 236 pusl.). Katodai po tam tikro laiko vis išimami, ir vario nuosėdos pašalinamos nuo jų paviršiaus, o anodai, reikalui esant, pavaduojami naujais. Kadangi čia nesusidaro poliarizacijos srovės, tai elektrolizui jau pakanka įtempimo, mažesnio kaip 0,5 volto, Nors anodai susideda iš negryno vario, tačiau varis nusodinamas ant katodų grynas, nes tokie metalai, kaip antai auksas, sidabras ir stibis, kurie įtempimo eilėj stovi po vario, ir tokie junginiai, kaip antai vario (1) sulfidas, nejonizuojami. Jie nusėda ant dugno smulkių miltelių pavidalu. Panašiu būdu nusodinami ant katodų ir tokie metalai, kurie išstumia varį iš tirpinių, kaip antai cinkas, nors jie ir tirpsta; tai išeina iš jų padėties įtempimo eilėje. Kadangi elektrolitiškas varis krištolinis ir akytas (poruotas), tai jis sulydomas ir liejamas į tam tikras lytis arba gabalus.

1912 metais visam pasauly gaminamo vario kiekis siekė 1.020.000 tonų, iš kurių 58% buvo gaminami Jungtinėse Valstybėse, 11% — Pietų Amerikoj, 6% — Japonijoje ir 4% — Vokietijoje. Kaina siekė 130—160 vokiškų markių 100-tui kg.

Fiziškosios savybės. Varis atšviestoje (reflektuotoje) šviesoje raudonas, o lūžtamoj — žalias. Naturalus varis krištolėja

taisyklinga sistėma. Jis lydosi 1085° temperatūroj, vadinasi, daug lengviau negu gryna geležis (1530°). Plieninėmis traukiamomis lentomis varis galima ištęsti į vielą tik 2 mm skersmens (dijametro), o lentomis, aprūpintomis pragręžtais deimantais, vielos skersmuo galima sumažinti iki 0,03 mm. (1 km. sveria tik 7 g.). Ištęstas į vielą metalas valkesnis, bet menkiau praleidžia elektrą.

Chemiškosios savybės. Sausas deguonis vario neoksiduoja. Drėgno deguonies atmosferoje paviršius apsitraukia plonu vario (1) oksido sluogsneliu, o paprasto oro atmosferoje susidaro žalio bazinio karbonato sluogsnis. Varis nesuskaido vandens jokioje temperatūroje ir neišstumia vandenilio iš praskiestų rūgščių (270 pusl.). Bet, antra vertus, vandenilis, kuris absorbuotas platinos arba medžių anglių, išstumia varį iš jo druskų tirpinio ($Cu^{\cdot\cdot} + H_2 \rightarrow Cu + 2H^{\cdot}$). Metalas veikiamas deguonies rūgščių. Druskos rūgštis kartu su oro deguonimi lėtai veikia varį.



$$(2\,Cu + 4\,HCl + O_2 \rightarrow 2\,CuCl_2 + 2\,H_2O).$$

Šis vienalaikis dviejų reagentų veikimas dažnai praktiškai pritaikomas, pav., silicio tetrachloridui gaminti (403 pusl.). Panašiu būdu, jūros vanduo ir oras kartu lėtai išėda varinius laivų apkalus, gamindami bazinį chloridą, kuris užtinkamas gamtoje atakamito $Cu_4(OH)_6Cl_2 . H_2O$ ($= 3\,Cu(OH)_2 . CuCl_2 . H_3O$) pavidalu.

Dėl pasipriešinimo rūgščių veikimui varis vartojamas įvairiausiems indams gaminti, stogams dengti, laivų dugnams ir pinigams kalti. Jis vartojamas taip pat galvanoplastikai, graviūrinėms lentoms, spaudmenims (šriftui) ir p. Šiam tikslui pirmiau paruošiama duotojo daikto lytis (forma) iš gutaperčo, mielo (gipso) ar vaško. Lytis aptraukiama grafito sluogsniu, kad susidarytų praleidžiamasis paviršius, ant kurio pasigamina elektrolizinės vario nuosėdos. Daug vario suvartojama elektrotechniškiems tikslams.

Lydiniai. Kad varis tiktų vartoti, jis lydomas su kitais metalais. **Žalvaris** turi 18—40% cinko ir lydosi žemesnėj tempe-

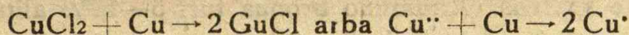
ratūroj, negu varis (433 pusl.). Panašus lydinys su mažesniu cinko kiekiu, išplotas į plonus lapus, vadinamas olandišku metalu („lapų auksas"). **Bronza** turi 3—8% alavo, 11 ar daugiau nuošimčių cinko ir trupučiuką švino. Ji seniau buvo vartojama ginklams ir techniškiems įrankiams gaminti, kai nebuvo žinomi geležies užgrūdymo būdai.Paskiau dėl lengvo lydymosi bronzą vartojo lietiniams dalykams,kol ją beveik visiškai išstūmė ketus (surastas aštuonioliktame šimtm.).Meno dirbiniams bronza labiau vartojama, kaip varis, dėl lengvesnio jos lydymosi, spalvos ir greitesnio apsitraukimo „patina", susidarančia, ėsdinant paviršių. Žalvaris galima dirbtinai bronzuoti, veikiant jį arsedo trioksido tirpiniu druskos rūgštyje ($AsCl_3$). Cinkas išstumia dalį arseno, kuris jungiasi su variu. Žalvariniai instrumentai „bronzuojami" platinos **chloro vandenilio rūgšties (žiūrėk ten)** praskiestu tirpiniu, iš kurio cinkas išstumia platiną. **Patrankos (armotos) metalas** turi 10%, o varpų metalas — 25% alavo. **Neusilber'is** turi 19—44% cinko ir 9—22% nikelio, bet anaiptol nėra vario spalvos. Aliuminio bronza turi 5—10% aliuminio ir spalvos panaši į auksą. Kai aliuminio bronza turi kiek geležies, ji galima apdirbti raudonai įkaitinta, bet nesinituoja. **Silicio bronza** turi tik 5% silicio; ji gaunama, lydant vario silicidą, pagamintą elektros krosnyje, su variu. Jos elektros laidumas paprastai sudaro 60% gryno vario laidumo, bet valkumas dveja toks dydžio. Šis lydinys vartojamas telefono vieloms ir oriniams elektros laidams. **Fosforo bronza** susideda iš vario ir alavo (100 : 9) ir 1/2 iki 1 dalies fosforo; iš jos gaminamos kaikurios mašinų dalys. Laivų sraigtai daromi iš mangano bronzos (30% mangano).

Vario (2) chloridas $CuCl_2 . 2H_2O$. Šis junginys gaminamas įvairiais būdais: jungiant varį su chloru, veikiant druskos rūgštimi vario hidratą arba karbonatą ir kaitinant varį su druskos rūgštimi ir trupučiu azoto rūgšties; azoto rūgštis čia yra tik oksiduotojas. ($Cu + 2HCl + O \rightarrow CuCl_2 + H_2O$). Iš tirpinio iškrištolėja vario chloridas mėlyno hidrato $CuCl_2 2.H_2O$. pavidalu. Bevandenė druska geltonos spalvos. Praskiestieji tirpiniai mėlynos vario (2) jono spalvos, o koncentruotieji tirpiniai, geltonų molekulų buvimo dėka (246 pusl.), geltonos spalvos. Vandeninis tirpinys reaguoja rūgščiai (253 pusl.). Jei į šį tirpinį įdedamas didelis perteklius amonio hidroksido, tai iškrintąs iš pra-

džios bazinis chloridas, vario (2) oksido chloridas $Cu_4(OH)_6Cl_2$ (518 pusl.), vėl ištirpsta, ir gaunamas tamsiai mėlynas skystis. Išgarinus lieka tamsiai mėlyni vario amonio chlorido $Cu(NH_3)_4.Cl_2.H_2O$ krištolai. Tamsiai mėlyna šio tirpinio spalva, kuri pobūdinga visoms vario druskoms, pareina nuo jono $Cu(NH_3)_4$''. Ir sausoji druska absorbuoja amonijaką, gamindama $CuCl_2.6NH_3$. Šis ir pirmiau minėtasis junginys turi žymių amonijako garų stangrumą, ir pašildžius lieka junginys $CuCl_2.2NH_3$. Tik sumažinus spaudimą arba padidinus temperatūrą, galutinai išsiskiria visas amonijako kiekis.

Vario (1) chloridas. CuCl. Ši druska pasigamina kaitinant vario (2) chloridą ($2CuCl_2 \rightleftarrows 2CuCl + Cl_2$).

Ji irgi gaunama, kaitinant druskos rūgšties vario (2) chlorido tirpinį su vario drožlėmis:



arba veikiant SO_2 ar kitomis redukcijos priemonėmis $Cu\,Cl_2$ (arba mišinius, pav., vario (2) sulfato ir valgomosios druskos) vandeniniame tirpiny. Tirpinys turi vario (1) chlorido junginius su chloro vandeniliu HCl.CuCl arba $HCuCl_2$ ir $H_2\,CuCl_3$, kurie suskaidomi vandeny. Vario (1) chloridas netirpsta vandeny ir sudaro baltas krištolines nuosėdas, susidedančias iš mažų tetraedrų.

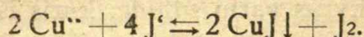
Vario (1) chloridas greitai hidrolizuojamas karšto vandens; čia, galiausiai, iškrinta raudonas, turįs vandens, vario pusdeginis Cu_2O. Sausas junginys pastovus šviesoj, o drėgnas jis iš pradžių pasidaro fijoletinis, o paskui beveik juodas. Čia, spėjama, vykstąs šitoks procesas: $2CuCl \rightarrow CuCl_2 + Cu$. Drėgnam ore vario (1) chloridas pasidaro žalias, besioksiduodamas į vario oksichloridą. Druskos rūgštis ištirpina jį į bespalves kompleksines rūgštis $HCuCl_2$ ir H_2CuCl_3. Vario (1) chlorido tirpinys oksiduojas ore; jis iš pradžios pasidaro rusvas, paskui žalias, ir, galiausiai iškrinta vario oksichloridas. Vario (1) chloridas taip pat tirpsta amonio hidrokside, gamindamas $Cu(NH_3)_2.Cl$; jonas $Cu(NH_3)_2$' bespalvis. Tirpinys labai greit oksiduojasi ore, tapdamas tamsiai mėlynas; jis tada turi joną $Cu\,(NH_3)_4$''. Vario (1) chlorido tirpinys druskos rūgštyje vartojamas anglio

oksidui iš dujų mišinių absorbuoti. Iš tirpinio iškrinta krištolinis junginys ($CuCl.CO.2H_2O$?).

Vario (2) bromidai ir jodidai. Ištirpinus vario oksidą bromo vandeny ir išgarinus tirpinį, gaunami juodi bevandenio vario bromido ($CuBr_2$) krištolai. Koncentruotas vandeninis tirpinys būna tamsiai rusvos spalvos, iš jos lengva matyti laipsninė šios druskos jonizacija, didinant tirpinio atskiedimą (248 pusl.). Jonizacija čia lydima šilimos išsiskyrimo (242 pusl.); tas pat galima pasakyti ir apie vario chloridą ir vario sulfatą. Tad šiais atvejais, kylant temperatūrai, mažėja jonizacija (178 pusl.). Tenka prisiminti, kad paprastoji, šilimos sužadinta, disocijacija dažniausiai didėja, kylant temperatūrai, ir todėl lydima šilimos absorbcijos. Tačiau, elektrolizinė disocijacija gali vykti endotermiškai arba ekzotermiškai.

Vario (2) bromidas kaitinamas atskelia bromą ir virsta vario (1) bromidu CuBr.

Vario (2) jodidas paprastoj temperatūroj nėra pastovus. Sumaišius vario (2) druskos ir jodo druskos tirpinius, gaunama baltos vario (1) jodido nuosėdos, ir atsipalaiduoja jodas:



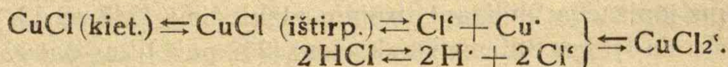
$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 4\,J' \rightleftarrows 2\,CuJ\downarrow + J_2.$$

Jodas tirpsta jodo druskos tirpinio pertekliuj (156 pusl.) arba gali būti redukuotas į jodo vandenilį sulfitine rūgštimi.

Sunkiai tirpstančių druskų ištirpimas besigaminant kompleksiniams jonams. Betkokios sunkiai tirpstančios druskos, kaip antai vario (1) chlorido, ištirpimas druskos rūgštyje ar amonio hidrokside, yra tipingas pavyzdys visai eilei ištirpimo vyksmų, su kuriais mums ikišiol teko susidurti tik atskirais atvejais.

Paprastai druskos tirpingumas sumažėja, įdėjus rūgšties, turinčios su ja bendrą anijoną (494 pusl.); tas faktas, kad čia vario (1) chlorido ištirpimas druskos rūgštyje vyksta, besigaminant kompleksinėms rūgštims $H.CuCl_2$ ir $H_2.CuCl_3$, reikalauja

atskiro išaiškinimo. Ištirpinto vario (1) chlorido disocijacija, matyti, pastumiama chloro vandenilio chloro jonais, taip kad $Cu^{\cdot\cdot}$ jonų koncentracija darosi mažesnė. Bet kompleksinis neigiamasis jonas $CuCl_2'$ (arba $CuCl_3''$) dar mažiau disocijuotas į jonus($CuCl_2' \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 2Cl'$); chlorido $Cu^{\cdot\cdot}$ jonu, ir šis pamažėl pereina į tirpinį, atstatydamas suardytą pusiausvyrą tarp kieto ir ištirpinto vario (1) chlorido:



$$\left.\begin{array}{l} CuCl\,(kiet.) \leftrightarrows CuCl\,(ištirp.) \rightleftarrows Cl' + Cu^{\cdot} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad 2\,HCl \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' \end{array}\right\} \leftrightarrows CuCl_2'.$$

Panašiai elgiasi vario, sidabro ir geležies cijanidai, sudarą daug kompleksinių junginių (žiūr. ten).

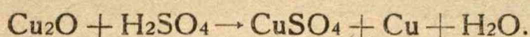
Tokiu pat būdu galima išaiškinti vario (1) chlorido ištirpimas amonijake. Vienintelis skirtumas tik tas, kad čia varis yra sudedamoji kompleksinio teigiamo jono dalis. Jonas $Cu(NH_3)_2'$ atskelia mažiau $Cu^{\cdot\cdot}$ jonų, negu vario (1) choridas. Todėl vario (1) chloridas tirpsta tol, kol pasiekiama tirpumo sandauga $[Cu^{\cdot}] \times [Cl']$, arba kol suvartojama kietoji medžiaga. Tamsiai mėlynos spalvos jonas $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, susidedąs iš vario (2) chlorido ir kitų vario (2) druskų, taip pat labai silpnai jonizuotas. Todėl, amonio hidroksidas ištirpina visus netirpstančius vario junginius, išskyrus vario sulfidą, kuris iš visų vario junginių mažiausiai tetirpsta, arba, kitaip sakant, kuris atskelia mažiausiai vario (2) jonų. Antra vertus, sulfidas — vienintelis netirpstąs vario junginys, kuris gali būti nusodinamas amonijako tirpiny. Tačiau, cinkas ir kiti veiklieji metalai lėtai nusodina metalinį varį; iš čia matyti, kad tirpiny esama vario (2) jonų.

Bet, sulfidas nenusodinamas iš tirpinio, turinčio kalio cijanidą, kas rodo, kad šio kompleksinio junginio $Cu^{\cdot\cdot}$ jonų koncentracija dar mažesnė negu sunkiai tirpstančio sulfido.

Vario pusdeginis Cu_2O. Vario pusdeginis raudonos spalvos. Gamtoje randamas mineralas sudaro oktaedrus. Šis junginys susidaro, oksiduojant smulkiai sutrintą varį vidutinėj temperatūroj, arba veikiant baze vario (1) chlorido tirpinį, o lengviausiai, — redukuojant vario oksidą gliukoza. Susidarąs vandeninis vario pusdeginis gaunamas balsvai geltonų nuosėdų

pavidalu, kurios greit pasidaro šviesiai raudonos. Paprastas hidratas $CuOH$ nėra žinomas. Minėtųjų nuosėdų sudėtis apytikriai $4Cu_2O \cdot H_2O$, ir pašildytos jos virsta Cu_2O.

Druskos rūgštys ištirpina vario pusdeginį į vario (1) chloridą arba, teisingiau — į $HCuCl_2$. Jis taip pat tirpsta amonio hidrokside, gamindamas, spėtina, bespalvį junginį $Cu(NH_3)_2 \cdot OH$. Veikiant jį praskiestomis deguonies rūgštimis, viena dalis oksiduojama į vario oksido druską, o kita redukuojama į metalinį varį:



$$Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu + H_2O.$$

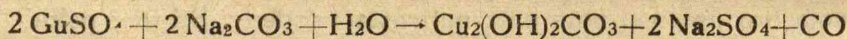
Vario oksidas ir vario hidroksidas. Vario oksidas CuO yra juoda medžiaga, susidaranti kaitinant varį deguonies srovėje arba stipriai įkaitinant nitratą, karbonatą ar hidroksidą. Jis absorbuoja oro drėgmę, nors pats netirpsta vandeny. Stipriai pakaitintas, jis nustoja dalies savo deguonies ir, iš dalies, redukuojamas į vario pusdeginį. Jis, ypačiai, vartojamas anglio junginių analize. Anglio junginiai sudeginami prileistame vario oksido stiklo vamzdyje, pro kurį pereina deguonies srovė; vandenilis sudega į vandenį, o anglis — į anglio dioksidą, ir čia vario oksidas, išskirdamas deguonį, iš dalies, redukuojamas.

Vario hidroksidas iškrinta sutenėjusių nuosėdų pavidalu, įdėjus natrio arba kalio hidroksido į vario (2) druskos tirpinį ($Cu^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightarrow Cu(OH)_2$. Pakaitinus šį mišinį iki verdant, hidroksidas nustoja vandens ir sudaro juodą vandeninį vario oksidą ($Cu(OH)_2 \cdot 2CuO$?). Hidroksidas tirpsta amonijako tirpiny, gamindamas junginį $Cu(NH_3)_4 \cdot (OH)_2$, kuris suteikia tirpiniui tamsiai mėlyną spalvą. Amonijako vario okside tirpsta celiuliozа, kaip antai košiamasis (filtruojamasis) popierius ir medvilnė; šios vėl iškrinta, kai amonio hidratas neitralizuojamas rūgštimis. Vario (2) hidroksidas taip pat tirpsta vyno rūgšties natrio druskos tirpiny ($C_4H_2O_4(OH)_2 \cdot Na_3$), gamindamas tamsiai mėlyną skystį („Felingo tirpinį"). Kaip rodo elektrolizas, varis čia sudaro sudedamąją neigiamojo jono dalį, reaguodamas, matyti, į vyno rūgšties anijono hidroksilo grupę $C_4H_3O_4(OH)_2$. Felingo tirpinys cukraus lengvai redukuojamas į vario pusdeginį, ir dėl to juo naudojamasi įvairioms cukraus rūšims įrodyti bei nustatyti.

Taip pat yra žinomas $CuO_2 . H_2O$, kuris yra H_2O_2 darinys:

Vario (2) Nitratas $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$. Vario (2) nitratas susidaro iš vario oksido arba vario ir azoto rūgšties. Jis krištolėja iš tirpinio, gamindamas lydantįsi ore hidratą. Heksahidratas gaunamas temperatūrose žemiau 24,5°, o trihidratas — temperatūrose nuo 24,5° iki 114,5°. 65° temperat.; netekdama vandens, ši druska, iš dalies, hidrolizuojasi, duodama bazinį nitratą $Cu_4(OH)_6(NO_3)_2$.

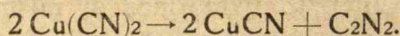
Vario karbonatas. Normalus karbonatas ($CuCO_3$) nėra žinomas. Bazinis karbonatas (malachitas) sutinkamas gamtoje ir iškrinta iš vario (2) druskos tirpinių, įdedant į juos sodos tirpinio:



$$2\,GuSO_4 + 2\,Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Cu_2(OH)_2CO_3 + 2\,Na_2SO_4 + CO$$

Iš pradžių, galbūt, ir susidaro karbonatas, bet jis tuojau hidrolizuojamas.

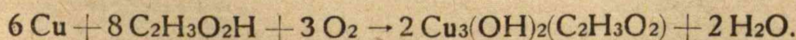
Vario cijano junginiai. Vario (2) cijanidas iškrinta iš vario (2) druskos tirpinių, įdėjus į juos kalio cijanido. Bet jis nepastovus ir, išskirdamas cijano dujas, pereina į vario (1) cijanidą:



$$2\,Cu(CN)_2 \rightarrow 2\,CuCN + C_2N_2.$$

Vario (1) cijanidas netirpsta vandeny, bet ištirpsta kalio cijanido pertekliuje, gamindamas bespalvį skystį, iš kurio galima gauti kalio vario cijanidas $KCN . CuCN$ arba $K . Cu(CN)_2$ bespalvių krištolų pavidalu. Kompleksinis anijonas $Cu(CN)'_2$ taip mažai jonizuotas į $Cu^{\cdot}$ ir $2\,CN'$, kad visi netirpstantieji vario junginiai, įskaitant ir vario sulfatą, ištirpinami kalio cijanide, ir nė vienas jų nenusodinamas iš tirpinio. Cinkas neišstumia vario iš šių tirpinių.

Vario acetatas. Oksiduojant vario plokšteles, esant tarp jų austai medžiagai, prisigėrusiai acto rūgšties, susidaro bazinis vario acetatas:



$$6\,Cu + 8\,C_2H_3O_2H + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Cu_3(OH)_2(C_2H_3O_2) + 2\,H_2O.$$

Vario acetatas vartojamas kaip žaliasis dažas; jis netirpsta vandeny, ir šviesa jo neveikia. Bazinis acetatas tirpsta acto rūgšty, ir iš tirpinio krištolėja normal. acetat. $Cu(C_2H_3O_2)$. H_2O žaliais krištolais. Bazinis acetatas vartojamas „Schweinfurter'io žalumynui" pagaminti. Karštas arsenitinės rūgšties tirpinys (H_3AsO_3) sumaišomas su vario acetato tešla ir nedideliu acto rūgšties kiekiu ir virinamas; iškrinta „Schweinfurter'io žalumynas" $Cu(C_2H_3O_2)_2$. $Cu_3As_2O_6$, kuris turi savaimingą, šviesiai žalią spalvą. Ir šis junginys, ir „Schell'io žalumynai" (CuHAsO), dėl jų nuodingumo retai tevartojami dažais. Pirmasis, ypač, vartojamas bulvių, riebalų ir kitiems vabzdžiams žudyti ir kenksmingoms budims (krembliams, grybams) naikinti.

Vario sulfatas $CuSO_4$. Ši druska gaunama, kaitinant varį su siera lydomojoj krosny, esant oro pertekliui; susidarąs iš pradžių vario sulfidas oro deguonies oksiduojamas į vario sulfatą ir vario oksidą. Visiškai paversti į sulfatą mišinys veikiamas sieros rūgštimi. Ši druska taip pat gaunama, leidžiant praskiestai sieros rūgščiai tekėti ant grūdų pavidalo vario, esant laisvam oro pertekliui ($2Cu+2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$). Koncentruota sieros rūgštis aukštesnėj temperatūroj veikia tik oksiduojamai.

Vario sulfatas krištolėja pentahidrato $CuSO_4$.5H2O pavidalu mėlynais asimetriniais krištolais (pieš. 42,) kurie vadinami vario kuparvosu. Apie šio hidrato disocijaciją jau buvo kalbėta 72 pusl. Bevandenė druska balta ir krištolėja karštoj, koncentruotoj sieros rūgšty plonomis (rombinės sistėmos?) adatomis (palyg. ir 74 pusl.). Vario sulfatas vartojamas kitiems vario junginiams gaminti, graviūroms išėsdinti, elementuose, beicų dažyklose, kartūno spaustuvėse ir vynmedžiams nuo peronosporų apsaugoti.

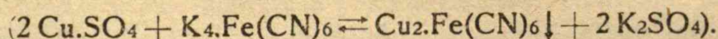
Amonio hidroksidas iš pradžių iš vario sulfato tirpinio nusodina šviesiai žalią bazinę druską ($Cu_4(OH)_6SO_4$?), kuri tirpsta amonijako pertekliuj kaip tamsiai mėlynas, kompleksinis vario amonijako sulfatas; iš tirpinio gaunami krištolai sudėties $Cu(NH_3)_4$. SO_4. H_2O. Šis junginys lengvai nustoja palaipsniui vandens ir amonijako; pirma pasigamina druska $CuSO_4$. $2NH_3$, o paskui $CuSO_4$. NH_3. Vario sulfatas taip pat jungiasi su kalio

bei amon. sulfatu į dvigubas druskas sudėties $CuSO_4.K_2SO_4.6H_2O$ ir krištolėja iš tirpinio dideliais monoklininiais krištolais.

Vario sulfidai. Vario (1) sulfidas Cu_2S užtinkamas gamtoje rombinių pilkos, metalinės išvaizdos krištolų pavidalu. Jis pagaminamas, kaitinant vario (2) sulfidą vandenilio srovėje; atsipalaidavusi siera garų pavidalu pašalinama vandenilio srove.

Vario (2) sulfidas iškrinta juodų nuosėdų pavidalu, leidžiant sieros vandenilį į vario (2) druskos tirpinį; čia jis visuomet, iš dalies, skaidosi į $Cu_2S + S$. Atsargiai pakaitintas varis sieros perteklių 114^0 temperatūroj duoda vario (2) sulfidą mėlynų krištolų pavidalo. Aukštesnėj temperatūroj jis išskiria sierą.

Analizinės vario junginių reakcijos. Vario (2) druskų jonas, $Cu^{\cdot\cdot}$ mėlynas, o vario (1) jonas $Cu^{\cdot}$ bespalvis. Tačiau, vario (1) druskų tirpiniai lengvai oksiduojasi ore ir pasidaro mėlyni. Iš vario (2) druskų tirpinių sieros vandenilis nusodina vario (2) sulfidą net ir rūgščių akivaizdoje (498 pusl.). Bazės nusodina mėlyną hidroksidą, o karbonatai — žalią bazinį vario karbonatą (524 pusl.). Su geležies (2) kalio cijanidu susidaro rusvo, tenesių pavidalo, geležies (2) vario cijanido nuosėdos.



$$(2\,Cu.SO_4 + K_4.Fe(CN)_6 \rightleftharpoons Cu_2.Fe(CN)_6 \downarrow + 2\,K_2SO_4).$$

Labai pobūdingas tamsiai mėlyno $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ jono susidarymas stipriame amonijako tirpinyje. Iš šio tirpinio varis nusodinamas tik sieros vandeniliu. Kompleksiniai vario (1) ir vario (2) cijanidai, pav. $K.Cu(CN)_2$ ir $K_2Cu(CN)_4$ tirpiny bespalviai ir tikką nurodytų reakcijų neduoda. Fosforo druskos arba borakso perlas oksiduojančioje liepsnos dalyje vario junginių nudažomas žaliai, o redukuojančioje darosi raudonas ir neskaidrus (nuo išsiskyrusio vario).

SIDABRAS Ag.

Chemiškieji elemento pažymiai. Šis elementas savo savybių įvairumu užima įdomią tarpinę vietą. Nuo vario sidabras

skiriasi šiomis ypatybėmis: jis sudaro stipriai bazinį oksidą, su stipriomis rūgštimis duoda neitralias druskas, kurios vandens nehidrolizuojamos. Šiomis savybėmis sidabras artinasi prie šarminių ir šarminių žemės metalų. Į varį sidabras panašus tuo, kad sudaro kompleksinius ir netirpstančius halogenų junginius. Antra vertus, jis skiriasi nuo vario ir šarminių metalų ir artinasi prie aukso ir platinos tuo atžvilgiu, kad sidabro oksidas karštyje lengvai skaidosi į metalą ir deguonį, ir savo vieta įtempimo eilėj jis priklauso prie elektroneigiamų metalų.

Druskos reiškiamos paprastosiomis formulomis, kaip antai, AgCl, nors organiškuose tirpikliuose jos labiau linksta į polimerizaciją negu vario (1) junginiai (515 pusl.).

Sidabras gamtoje. Sidabras, be vario, aukso, alavo, švino ir geležies, vienas seniausiai žinomų metalų; iš jo buvo dirbami papuošalai ir pinigai. Sidabro užtinkama gamtoje gana dažnai. Jo randama kartais gryno, laisvo, kartais krištolų pavidalu (rūdžių kalnynuose Vengrijoj, Norvegijoj, Amerikoj), taip pat sidabro sulfide (Ag_2S), sidabro blizguty (Meksikoj), bet daugiausia izomorfiniame mišiny su švino blizgučiu, turinčiu 0,01—1%sidabro. Iš švino blizgučių gaunama didelė sidabro dalis. Mažiau sidabro gaunama iš pyrargirito Ag_3SbS_3, proustito Ag_3AsS_3 ir iš gelsvųjų rūdžių $4MeS(Sb, As)_2S_3$, kuriuose Me be Ag_2 reiškia Cu_2, Hg, Zn, ir Fe. „Ragų sidabras" AgCl retai teužeinamas.

Metalurgija. Sidabras, kaip buvo minėta, būdamas laisvas arba sulfido pavidalu vario ir švino rūdyse, yra mišinyje su metalais, išskirtais iš šių rūdžių, ir gaunamas rafinuojant. Elektrolizine vario rafinacija sidabras gaunamas iš dumblo, nusėdusio tynėse (578 pusl.). Ištirpintas švine sidabro kiekis paprastai labai nežymus, ir norint jo gauti gerokai, reikia sidabro kiekis švine padidinti. Sidabrui išskirti seniau buvo dažnai vartojamas Pattinson'o metodas. Šiuo metodu sidabringas švinas išlydomas geležiniuose induose, ir, lėtai atšaldžius, ant dugno iškrinta gryni švino krištolai (104 pusl.), kurie išsemiami. Sidabro lydinyje vis labiau daugėja, ir kai šis prisotinamas sidabro, švinas ir sidabras kartu iškrinta. Šiuo laiku šaldymo procesas pertraukiamas, švino su sidabru lydinys dedamas į lydomąją

krosnį (101 pieš., 473 pusl.) ir stipriai kaitinamas išklotuose kaulų pelenais, lėkščių pavidalo, įdubimuose, leidžiant kartu viršuj lydinio oro srovę. Šiame vyksme, vadinamame „kupeliacija", švinas paverčiamas švino oksidu (PbO), ir išlydytas nuteka vamzdžiu. Kai švinas visiškai oksiduojamas, pasirodo blizgąs grynojo sidabro paviršius. P a r k'o m e t o d u, išstūmusiu tik ką aprašytąjį, naudojamasi tuo, kad cinkas ir švinas praktiškai neištirpinami vienas kitame, o sidabras daug geriau tirpsta cinke negu švine. Švinas ištirpina 1,6% cinko, o cinkas 1,2% švino. Šio metodo tas pats principas, kaip ir jodo ištraukimas iš vandens eteru (97 pusl.). Švinas išlydomas ir ypatingu prietaisu rūpestingai sumaišomas su trupučiu cinko. Po kiek laiko cinkas iškyla į paviršių ir sukietėja drauge su ištirpusiu sidabru temperatūroj, kurioj švinas dar lieka skystas. Cinko su sidabru lydinys atimamas ir vidutiniškai kaitinamas lydomoje krosny, prilipusiam paviršiuje švinui atskirti nuo lydinio. Galiausiai cinkas nudestiliuojamas molinėse retortose, o lieką̨s su sidabru švinas atskiriamas nuo sidabro kupeliacija.

Sidabro rūdys, kuriose yra truputys švino arba jo visai nėra, dažnai sulydomos su švino rūdimis, ir produktas apdirbamas pagal neseniai aprašytus metodus. Be to, yra dar daug ir **kitų** metodų. Pav., sulfidines rūdis degina, kol geležis ir dalis vario virsta oksidais, o likusysis varis ir visas sidabras — nesuskaidytais sulfatais. Metalinis sidabras gaunamas, ištraukiant jo junginį iš šios masės vandeniu ir nusodinant sidabrą variu (270 pusl.). Kaikurios rūdys deginamos su valgomąja druska, ir susidaręs sidabro chloridas ištirpinamas natrio tiosulfato tirpiny arba ekstraguojamas sūrime. Meksikoje nuo 1557 m. vartojamas „P a t i'o" metodas. Sulfidas paverčiamas vario (2) chloridu į chloridą, ir sidabras išstumiamas gyvsidabrio ($AgCl + Hg \rightarrow HgCl + Ag$); sidabras ištirpsta gyvsidabrio pertekliuje. Bet šis metodas reikalauja kelių savaičių laiko ir daug gyvsidabrio. Amalgama perplaunama, ir gyvsidabris atskiriamas nuo sidabro destiliacijos būdu.

1911 metais visam pasauly buvo gauta 7700 tonų sidabro, iš to 2460 tonų Meksikoj, 1880 tonų Jungtinėse Valstybėse, 1018 tonų Kanadoj. 525 tonos Europoj. Pirmojoj devynioliktojo šimtmečio pusėj bendroji visų šalių sidabro produkcija vidutiniškai siekė tik 643 tonas per metus. Iki 1871 m. 1 gr. aukso vertė atitiko 15,5 gr. sidabro vertę; 1911 metais aukso bei sidabro vertės santykis buvo 1 : 40.

Fiziškosios savybės. Grynas sidabras beveik visiškai baltos spalvos ir lydosi 960 temperat. Jo valkumas labai didelis: iš jo galima pagaminti tokio plonumo viela, kad 2 km. jos sveria tik apie 1 gr. Vienas lydyto sidabro tūris absorbuoja mechaniškai bemaž 22 deguonies tūrius, o sukietėdamas nustoja beveik viso šio kiekio.

Iš sidabro nitrato bei geležies (2) nitrato gaunamas raudonas tirpinys ir alyvinės laisvo sidabro nuosėdos, kurios, perplovus amonio nitrato tirpiniu, ištirpsta vandeny, gamindamos raudoną spalvą. Carey Lea (Keri's Li's) pagamino daug kolojidinių sidabro tirpinių, turinčių labai įvairias spalvas. Tokie kolojidiniai metalų tirpiniai taip pat susidaro, leidžiant elektros išlydį po vandeniu tarp sidabro, aukso arba platinos vielų.

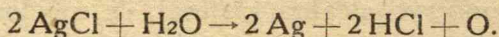
Norint padaryti sidabrą kietesnį, jis sulydomas su variu. Sidabrinis pinigas Jungtinėse Valstybėse ir Europos kontininte turi „grynumą (bandą, arba prabą) 900' (turi 900 dalių sidabro 1000-tyje), o Didžiojoj Britanijoj — 925. Papuošalų sidabro grynumas siekia 800 ir daugiau. Paviršutinis beveik gryno sidabro sluogsnis gaunamas, kaitinant duotąjį daiktą ore ir ištirpinant pasigaminusį vario oksidą praskiestoje sieros rūgštyje; daiktas potam dar dailinamas (poliruojamas). „Oksiduotasis sidabras" gaminamas, įmerkus sidabrinius daiktus į kalio sulfo hidrato tirpinį, kuriame jie apsitraukia plonu sidabro sulfido sluogsniu.

Chemiškosios savybės. Sidabras nesijungia su deguonimi nei šaltyje, nei karštyje. Jis paprastai neišstumia vandenilio iš rūgščių, bet dėl savo didelio gimimingumo sierai, suskaido sieros vandenilį ir šarminius sieros metalus, isskirdamas vandenilį. Sidabras taip pat išstumia vandenilį iš verdančios jodo vandenilio rūgšties, gamindamas AgJ. HJ. Sidabras tirpsta šaltoje azoto rūgštyje ir karštoje koncentruotoje sieros rūgštyje, čia išsiskiria azoto oksidas ir atitinkamas sieros dioksidas (345 pusl.). Kadangi sidabro hidroksidas neturi rūgščių savybių, tai šarminiai metalai — ištirpinti ir sulydyti — sidabro neveikia. Todėl, šarminiai lydiniai geriau kaitinti sidabriniuose ar geležiniuose induose, o ne platinos, nes platiną šarmai veikia (ėda).

Sidabro halogenai. Sidabro halogenų junginiai iškrinta, dedant sidabro druską į atatinkamą halogeno druskos tirpinį.

Sidabro chloridas baltas ir lydosi maždaug 457° temperatūroj. Sidabro bromidas ir sidabro jodidas šviesiai geltonos ir atitinkamai geltonos spalvos. Sunkus šių junginių tirpimas vandeny didėja nuo sidabro chlorido iki jodido. Lydytasis jodo junginys sukietėdamas sudaro ketvirtainiškus krištolus, kurie šaldomi iki 146° temperat. pereina į heksagonalinį pavidalą, išskirdami šilimą.

Šviesoje sidabro chloridas išskiria chlorą ir pasidaro pirmiau fijoletinis, o paskui rusvas. Sidabro bromidas ir sidabro jodidas elgiasi panašiai. Jei šis vyksmas vyksta vandenyje, tai pasireiškia deguonies burbulai (žiūrėk 184 pusl.):



$$2\,AgCl + H_2O \rightarrow 2\,Ag + 2\,HCl + O.$$

Kiekvienu atveju iš pradžios iš halogenų ir vandens susidaro hipohalogenitas (žiūrėk 114 pusl.), kuris paskui skaidosi į deguonį ir halogenų vandenilį. Pasigaminęs metalinis sidabras adsorbuojamas sidabro halogenido pertekliaus, irnuo jo pareina kintanti spalva, pareinanti nuo kiekio ir pasidalijimo laipsnio. Azoto rūgštimi negalima ištirpinti viso sidabro, nes sidabro halogenidas visuomet lieka nudažytas. Jei grynas sidabro halogenidas suplakamas su kolojidiniu sidabru, tai gaunama tokių pat adsorbcijos junginių su tokiomis pat, kaip pirma nurodyta, savybėmis.

Kietas sidabro chloridas adsorbuoja amonijaką; čia susidaro junginiai $2AgCl.3NH_3$ ir $AgCl.3NH_3$; 20° temperat. pirmojo junginio amonijako garų spaudimas yra 93 mm., o antrojo apie 1 atm. Sidabro bromidas tokio junginio nesudaro, gi jodidas sudaro ($2AgJ.NH_3$).

Dėl sidabro halogenidų tirpumo skirtumų šaltas betkokio bromido tirpinys lėtai paverčia sidabro chloridą bromidu, o betkokio jodido tirpinys panašiai paverčia sidabro bromidą ar sidabro chloridą sidabro jodidu (palyg. 494 pusl.). Tačiau, chloro dujos išstumia bromą ir jodą iš sausų sidabro junginių (palyg. 267 pusl.). Iš to pavyzdžio aiškiai matome, kad tarp elektros įtempimo eilės ir dvigubo skilimo nėsama jokių santykių.

Sidabro floridas pagaminamas iš sidabro oksido arba karbonato ir floro vandenilio rūgšties ($H_2F_2 + Ag_2O \rightarrow 2AgF + H_2O$). Ši druska lengvai tirpsta ir lydosi ore. Yra žinomi įvairūs jos hidratai.

Su gerai sutrintu metaliniu sidabru sidabro floridas jungiasi į puikios bronzinės spalvos krištolėjantį sidabro subfloridą Ag_2F.

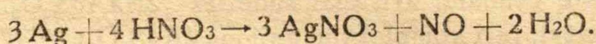
Kompleksiniai sidabro junginiai. Sidabro chloridas lengvai tirpsta amonio hidroksido pertekliuj, gamindamas katijoną $Ag(NH_3)_2$. Tam tikrose sąlygose iš šio tirpinio gaunamas sidabro chloridas oktaedrinio pavidalo (43 pav., 86 pusl.), o kitose sąlygose susidaro krištolai sudėties $2AgCl.3NH_3$. Sunkiau tirpstąs bromidas taip pat tirpsta amonijake; jodidas menkai tetirpsta. Sidabro jonų koncentracija, kuri atskelia kompleksinį joną $Ag(NH_3)_2$. praskiestame tirpiny atitinka maždaug bromido sidabro jonų koncentraciją, o jodidas daug sunkiau tirpsta; todėl, šis netirpsta ir amonio hidrokside. Visi trys sidabro halogenų junginiai, kaip ir visi sunkiai tirpstą sidabro junginiai, tirpsta kalio cijanido ir natrio tiosulfato tirpiniuose. Kalio cijanidas su sidabro druskomis iš pradžių sudaro netirpstantį sidabro cijanidą ($AgCN$), kuris tirpsta kalio cijanido pertekliuj, virsdamas kalio sidabro cijanidu. Iš sidabro halogenido tirpinio natrio tiosulfate gaunami krištolai sudėties $2NaAgS_2O_3.Na_2S_2O_3$; tirpinys, matyt, turi kompleksinį anijoną $(AgS_2O_3)_2'''$. Tik ką minėtieji junginiai — pagal jų savybes atskelti sidabro jonus — galima sutvarkyti šia eile: $AgCl$, $AgBr$, $Ag(NH_3)_2'$, $Ag(S_2O_3)_2'''$, AgJ, Ag_2S, $Ag(CN)_2'$. Veiklieji metalai, kaip antai cinkas ir varis, išstumia sidabrą iš visų jo tirpinių.

Sidabro oksidai. Natrio šarmas arba kalio šarmas sidabro druskos tirpiny sudaro geltonai rusvas nuosėdas, kurios išdžiovintos turi Ag_2O sudėtį. Hidroksidas ($AgOH$), matyti, nepastovus, bet sidabro oksido tirpiny, vandeny reaguoja aiškiai šarmiškai ir turbūt turi sidabro hidroksidą: $2AgOH \rightleftarrows Ag_2O + H_2O$. Sidabro oksidas gaunamas, virinant sidabro chloridą su kalio šarmu. Kadangi oksidas daug geriau tirpsta negu chloridas (443 pusl.), tai galėtume spėti, kad nurodytoji reakcija vyksta normaliu būdu priešinga kryptimi. Bet čia kalio hidroksido (hidroksi-

lo jonų) perteklius pastūmi sidabro oksido disocijaciją ir tuo būdu paveikia tirpumo santykius.

250—270° temperatūroj sidabro oksidas, lydosi, išskirdamas deguonį. Tai — stiprus bazinis oksidas, iš kurio gaunamos visos sidabro druskos. Būdamas drėgnas, jis absorbuoja oro anglio dioksidą. Hidroksilo jonų koncentracija sidabro oksido tirpiniuose daug mažesnė negu ekvimoliariniuose stiprių bazių tirpiniuose, bet žymiai didesnė negu amonio hidroksido tirpiniuose. Sidabro oksidas tirpsta amonio hidrokside, gamindamas sidabro hidroksido amonijaką $Ag(NH_3)_2.OH$; Šis tirpinys yra tokio stiprumo bazė, kaip ir kalio šarmas. Išgarinus šį tirpinį gaunami juodi krištolai sprogstamos medžiagos, kurios tiksli sudėtis nėra žinoma. Tai yra vadinamasis trankusis sidabras (nereikia supainioti su trankiosios rūgšties sidabru Ag.ONC). Sidabro **peroksidas** Ag_2O_2 palyg. 219 pusl.) susidaro veikiant sidabrą ozonui. Sidabro nitrato elektrolize jis nusėda ant teigiamojo elektrodo blizgančių juodų krištolų pavidalu. Žinomas dar ir **suboksidas** Ag_4O.

Sidabro nitratas $AgNO_3$. Ši druska susidaro, tirpinant sidabrą azoto rūgštyje:



$$3\,Ag + 4\,HNO_3 \rightarrow 3\,AgNO_3 + NO + 2\,H_2O.$$

Iš tirpinio sidabro nitratas krištolėja bespalviais, rombiniais krištolais (7 pieš. 6 pusl.), kurie izomorfiški su kalio nitratu. Jie lydosi 218° temperatūroj. Šis junginys vartojamas medicinoje plonų nulietų lazdelių pavidalu užnuodintoms odos vietoms išėsdinti, nes jis su baltymo medžiagomis sudaro netirpstančius junginius. Jei sidabro nitratui pagaminti naudojamasi parduodamuoju sidabru, turinčiu vario, tai tirpinys reikia išgarinti sausai ir nešvarioji druska pakaitinti iki 250°, kol vario nitratas susiskaidys. Šioj temperatūroj sidabro druska dar neveikiama ir gali būti atskirta nuo netipstančio vario oksido, ištraukiant ją, vandeniu.

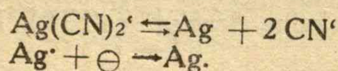
Vandeninis tirpinys neitralus. Grynoji druska nepakeičiama šviesos veikimu, bet paliesta organiškomis medžiagomis, turinčiomis mažus chloro kiekius, paverčiama chloridu, o švie-

soje redukuojamas į sidabrą. Dėl šios priežasties ja naudojamasi paišomiesiems rašalams gaminti. Sausas sidabro nitratas su amonijaku sudaro junginį $AgNO_3 . 3NH_3$. Amonio hidroksidas iš pradžios nusodina iš tirpinio truputį oksido, kuris paskui tirpsta, gamindamas kompleksinę druską $Ag(NH_3)_2 . NO_3$.

Kitos sidabro druskos, Neitralus sidabro **karbonatas** Ag_2CO_3 iškrinta iš sidabro druskų tirpinių šviesiai geltonų nuosėdų pavidalu, dedant tirpstančius karbonatus. Jis suteikia vandeniui aiškiai šarminę reakciją ir, kaip kalcio karbonatas, tirpsta anglio rūgšty (492 pusl.). Pakaitintas karbonatas susiskaido, ir lieka metalinis sidabras. Kai kiti sidabro junginiai, pavyzdžiui chloridas, kaitinami tigly kartu su soda, tai dvigubu pasikeitimu susidaro karbonatas, kuris susiskaido, palikdamas sidabrą. **Sulfatas** gaunamas veikiant koncentruotai sieros rūgščiai metalą. Jis sunkiai tirpsta vandeny ir krištolėja rombinėmis prizmėmis, kurios izomorfiškos su bevandenio natrio sulfatu. Iš sidabro sulfato mišinio su aliuminio sulfato tirpiniu krištolėja sidabro alūnas $Ag_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$ oktaedrinių krištolų pavidalu. Sidabro **sulfidas** nusodinamas iš visų sidabro junginių tirpinių ir palaidos rūgšties akivaizdoje; tačiau, kalio cijanido perteklius kliudo nusodinti. Sulfidas taip pat susidaro veikiant metaliniam sidabrui šarmų hidrosulfidus deguonies akivaizdoje, ir ši reakcija sudaro pagrindą ,,heparo bandui(prabai") (296 psl.). Sidabro **ortofosfatas** Ag_3PO_4 (geltonas), sidabro **arsenatas** Ag_3AsO_4 (rusvas) ir sidabro **chromatas** (karminiškai raudonas) susidaro nusodinant; šiomis nuosėdomis naudojamasi dėl pobūdingos jų spalvos atitinkamoms rūgštims įrodyti.

Galvaninis sidabrinimas. Norint pasidabrinti daiktą galvaniniu būdu, elgiamasi panašiai, kaip galvaniškai pavarinant (517 pusl.). Duotasis daiktas gerokai nuvalomas ir paskui sujungiamas su neigiamuoju poliu. Teigiamąjį elektrodą sudaro sidabro plokštelė. Elektrolitu imamas kalio sidabro cijanido tirpinys, nes paprastos sidabro druskos neduoda glaudžių nuosėdų. Kalio jonas ($K^{\cdot}$) juda į neigiamą polių, ir kadangi kaliui išskirti reikia daug didesnės elektrovaros jėgos negu sidabrui išskirti,

tai sidabro jonai, kurių pėdsakai atskyla nuo kompleksinės druskos, nusodinami:



$$Ag(CN)_2' \rightleftarrows Ag + 2\,CN'$$
$$Ag^{\cdot} + \ominus \rightarrow Ag.$$

Ant teigiamojo elektrodo sidabro ekvivalentinis kiekis pereina į tirpinį, ir augščiau nurodytos lygtys įgauna priešingą kryptį.

Veidrodžiai pasidabrinami, redukuojant sidabro nitratą organiškais junginiais, pavydžiui kalio natrio tartratu, glicerinu, formalinu ar cukrumi. Darant šią operaciją mažais kiekiais, sumaišomas praskiestas sidabro nitrato tirpinys su amonio hidroksidu, kol tirpinys pasidaro skaidrus; čia dar pridedama truputys kalio šarmo, dar keletas amonijako lašų ir, galiausiai, labai mažai glicerino. Veidrodžio stiklas, įdėtas į šį mišinį, tuoj apsitraukia sidabro sluogsniu.

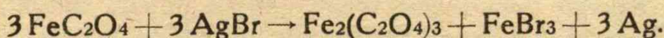
Fotografija (arba vaizdavimas). Sausumos sidabras bromido želatinos drebučių plokštelėmis gaminti paruošiama sidabro drebučių emulsija iš sidabro nitrato ir amonio bromido, taip kad, galiausiai, lieka mažas amonio bromido perteklius. Emulsija laikoma ilgesnį laiką šilumoj, kol sidabro bromido dalelės susikimba į grūdelius („pribrendimas"), ir paskui jai leidžia sukietėti. Sukietėjusioji masė sutrinama ir amonio nitratas išplaunamas vandeniu. Iš naujo išlydyta emulsija, galiausiai, išpilama ant stiklinių plokštelių. „Pribrendimo" vyksmas padidina plokštelių jautrumą.

Po ekspozicijos, trunkančios dažnai mažiau kaip sekundą, aptraukale neįvyksta matomo pasikeitimo. Atvaizdas turi būti **atgaivintas.** Chemiškai šis vyksmas yra sidabro bromido redukcija į metalinį sidabrą atgaivintoju. Čia iš pradžios veikiamos šviesos pakeistos dalys, ir jos redukuojamos greitumu, proporcingu apšvietimo įtampai (intensingumui). Atgaivintoju veikiam, kol bus tas užtenkamas „kontrastas" tarp įvairiai apšviestų dalių. Tada nepakeistasis sidabro bromidas ištirpinamas natrio tiosulfate (hiposulfite), kad sidabrinis vaizdas toliau nepakitėtų šviesoje (plokštelės **fiksavimas).** Tokiu būdu, gaunamas „ne-

gatyvas", nes šviesiausios daikto vietos ant plokštelės pasirodo tamsios, o tamsiausios jo dalys — skaidrios.

Šviesos veikimas sidabro bromido išaiškinamas spėjimu, kad ekspozicijos metu bromido dalys suskaidomos į sidabrą ir bromą. Susidaręs sidabras veikia kaip gemalas ir pagreitina reakcijos vyksmą atgaivintojo atitinkančioj vietoj. Iš aplinkos pridifunduoja nepakitusio sidabro bromido, kuris taip pat redukuojamas, ir sustorina branduolį. Želatina palengvina sidabro bromido disocijaciją ($AgBr \rightleftarrows Ag + Br$), besijungdama su bromu. Įdėjus į redukuotoją kalio bromido, sulėtėja atgaivinimas, nes jis (k. brom.) sumažina sidabro bromido tirpingumą (palyg. 495 pusl.) ir tuo būdu palėtina difuzijos vyksmą.

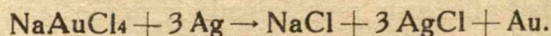
Paprasčiausiu gaivintoju yra kalio geležies oksalatas, kuris galima lengvai pagaminti, sumaišius geležies (2) sulfatą su kalio oksalatu. Reakcija čia iš esmės pasireiškia geležies (2) oksalato oksidavimuosi į geležies (3) oksalatą $[Fe_2(C_2O_4)_3]$:



$$3\,FeC_2O_4 + 3\,AgBr \rightarrow Fe_2(C_2O_4)_3 + FeBr_3 + 3\,Ag.$$

Hidrochinono ir pirogalolo rūgšties natrio druskų tirpiniai dažnai vartojami atgaivintojais.

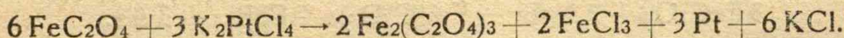
Pozityvams paruošti dedamas šviesai jautrus popierius po negatyvu, ir tuo būdu šviesa ir šešėlis popieriaus vaizde pasikeičia. Paprastai vartojamas sidabro bromido popierius, kuris reikalauja trumpos ekspozicijos (išlaikymo) ir atgaivinamas, kaip plokštelė, o popierius, aptrauktas sidabro chloridu, sudarančiu šviesai jautrų junginį, reikalauja ilgesnės ekspozicijos. Vaizdų **tonams** gauti vartojamas natrio aukso chlorido tirpinys. Dalis sidabro tirpsta ir išstumia auksą, kuris nusėda jo vietoje:



$$NaAuCl_4 + 3\,Ag \rightarrow NaCl + 3\,AgCl + Au.$$

Plonas aukso sluogsnis suteikia vaizdui turtingesnius tonus. Tonams su platina gauti vartojamas kalio platinos tetrachloridas K_2PtCl_4.

Fotografijai (vaizduoti) naudojamasi daugeliu kitų reakcijų. Taip antai, geležies (3) oksalatą šviesa redukuoja į geležies (2) oksalatą: $Fe_2(C_2O_4)_3 \rightarrow 2FeC_2O_4 + 2CO_2$. Jei popierius aptraukiamas geležies (3) oksalato tirpiniu arba geležies chlorido ir amonio oksalato mišiniu, tai visose šviesos liestose vietose įvyksta redukcija į geležies (2) druską. Jei popierius paskui įmerkiamas į geležies (2) kalio cijanido $K_3.Fe(CN)_6$ tirpinį, tai šis su geležies (2) druska sudaro netirpstančio ir tamsiai mėlyno geležies (2) — geležies (3) cijanido $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ nuosėdas, o su nepakitusia geležies (3) druska sudaro tirpstantį, rusvą junginį, kuris galima nuplauti vandeniu. Paprastiems **mėlyniems** atvaizdams,vietoj oksalato,vartojamas amonio geležies (3) citratas. Jei, atvaizdavę, oksalato popierių įmerksime į kalio platinos tetrachlorido tirpinį (arba aptrauksime jį šia druska kartu su geležies (3) oksalatu) ir paskui į kalio oksalato tirpinį, tai šis ištirpins netirpstantį geležies (2) oksalatą, ir gautasis tirpstąs kalio geležies (2) oksalatas redukuos platinos junginį, duodamas platininį atvaizdą.



$$6\,FeC_2O_4 + 3\,K_2PtCl_4 \rightarrow 2\,Fe_2(C_2O_4)_3 + 2\,FeCl_3 + 3\,Pt + 6\,KCl.$$

Jau esame matę (384 pusl.), kad trumpo bangų ilgumo šviesa — mėlyna ir fijoletinė — sidabro halogenidų junginius stipriausiai veikia. Laikas, reikalingas vienodai sidabro halogenidui pakitėti, sekundomis reiškiamas šiais skaičiais: fijoletinei šviesai 15, mėlynai — 29, žaliai — 37, geltonai — 330, raudonai — 600. Todėl, paprasta vaizduojamoji (fotografinė) plokštelė tiksliai neatvaizduoja spalvoto daikto, nes tos spalvos, kurios akiai pasirodo šviesiausios, plokštelei turi mažiausią įtaką. Svarbus šiuo atžvilgiu faktas, kad ch miškam pakitėjimui galima naudotis tik ta šviesos dalimi, kuri absorbuojama, praeinant pro plokštelės sluogsnį. Todėl, jei plokštelės įmerkiamos į dažų tirpinius, absorbuojančius geltoną ir raudoną šviesą, tai tuo jos pasidaro šiai spektro daliai jautrios. Tokios plokštelės vadinamos **ortochromatiškomis plokštelėmis** ir paruošiamos iš tokių medžiagų, kaip antai eozinas, eritrozinas ir cijaninas.

Analizinės sidabro junginių reakcijos. Sidabro druskų jonas bespalvis. Daug sidabro junginių sunkiai tirpsta. Pasigami-

nimas sidabro chlorido, netirpstančio praskiestose rūgštyse, vartojamas sidabro jonui įrodyti. Gyvsidabrio (1) chloridas ir švino chloridas taip pat yra baltos ir sunkiai tirpstančios nuosėdos, bet sidabro chloridas tirpsta amonijake, gyvsidabrio (1) chloridas jo (amonijako) nudažomas juodai, o švino chloridas nekeičia savo spalvos ir, be to, tirpsta karštame vandeny. Su amonio hidroksido pertekliumi sidabro druskos sudaro kompleksinį katijoną $(Ag(NH_3)_2)^{\cdot}$, iš šių tirpinių sidabras gali būti nusodinamas tik jodido ir sulfido pavidalu. Natrio tiosulfatas ir kalio cijanidas ištirpina visas sidabro druskas į kompleksines druskas, kuriose sidabras yra sudedamoji anijono dalis. Cinkas išstumia sidabrą iš visų jo junginių.

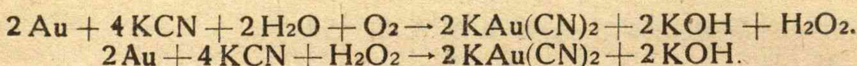
AUKSAS Au.

Chemiškieji elemento požymiai. Šis elementas sudaro dvi labai nepilnas eiles junginių, išvedamų, iš aukso pusdeginio Au_2O ir aukso oksido Au_2O_3. Pusdeginis silpnai bazinis, o oksidas iš esmės reaguoja rūgščiai. Nėra žinoma jokių paprastų aukso su deguonies rūgštimis junginių. Visi aukso junginiai karštyje lengvai skaidosi. Visi kiti metalai išstumia auksą iš jo junginių tirpinių. Silpni redukuotojai taip pat išskiria auksą. Elementas sudaro daugelį kompleksinių anijonų.

Auksas gamtoje ir metalurgija. Laisvasis auksas, ypač, užtinkamas putnago gyslose arba mišiny su aliuviniu smėliu. Po truputį taip pat randama sulfidinėse geležies ir vario rūdyse. Kolorade ir Siebenbürgen'e užtinkamas aukso teliuro junginys (silvanitas), kuriame auksas, iš dalies, pavaduotas sidabru $(Au,Ag)Te_2$[1]. Pakaitintas, šis mineralas nustoja teliuro, ir lieka aukso bei sidabro lydinys. Iš auksingo smėlio auksas išplaujant gaunamas. Jūros vandeny yra kiek aukso — (keletas miligramų kūbiniame metre) — visiems vandenynams yra išskaičiuota daug milijonų tonų. Transvaly, putnago gyslos,

[1]) Tarp mineralų taip pat dažnai užtinkama mišrų izomorfinių druskų krištolų, tad jų formulos visuomet rašomos augščiau nurodytu būdu. Formula $(Au,Ag)\,Te_2$ reiškia izomorfinių teliuridų $AuTe_2$ ir $AgTe_2$ mišinį įvairiomis proporcijomis.

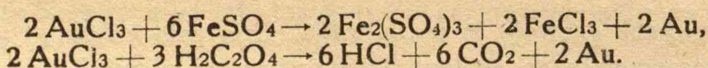
siekiančios vieną metrą storumo ir turinčios vidutiniškai 18 gramų aukso vienoje tonoje, sproginamos ir trinamos smulkinamaisiais prietaisais. Paskui ant susmulkintos uolienos leidžia vandens srovę, kuri bėgdama nusineša uolieną ant gyvsidabriu amalgamuotų varinių lakštų. Auksas, ištirpintas gyvsidabry, nudestiliuojamas. Tokiu būdu gaunama iš uolienos apie 55% aukso. Likusysis auksas ištraukiamas iš uolienos praskiestu kalio cijanido tirpiniu (Mac'o Arthur'o Forest'o vyksmas), ir mišinys paliekamas ore nusistovėti. Oksidacijos ir to paties meto cijanido veikimo dėka susidaro kalio aukso cijanidas. Čia pasigamina ir vandenilio peroksidas, kuris gaunamas, vykstant daugeliui oksidacijos vyksmų, laisvu deguonimi:



$$2\,Au + 4\,KCN + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH + H_2O_2.$$
$$2\,Au + 4\,KCN + H_2O_2 \rightarrow 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH.$$

Iš šio tirpinio gaunamas auksas arba elektrolizo būdu, kur katodas susideda iš švino (Siemens'o - Halskė's metodas), arba nusodinamas cinku raudonų miltelių pavidalu.

Auksingus piritus degina ir paskui apdirba chloro dujomis. Auksas pereina į aukso chloridą, ir ištraukiamas vandeniu. Iš tirpinio auksas nusodinamas geležies (2) sulfatu arba rūgštymų rūgštimi:



$$2\,AuCl_3 + 6\,FeSO_4 \rightarrow 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,FeCl_3 + 2\,Au,$$
$$2\,AuCl_3 + 3\,H_2C_2O_4 \rightarrow 6\,HCl + 6\,CO_2 + 2\,Au.$$

Pirmuoju atveju auksas sudaro purpuriškai raudonus miltelius, antruoju — jis gaunamas iš karšto tirpinio pintinės masės pavidalu, kurią vartoja dantų gydytojai.

Auksas, išskirtas iš rūdžių pirmiau aprašytais metodais, turi sidabro, vario, švino ir kitų metalų. Jam išvalyti vartojami įvairūs, ypač elektroliziniai, rafinacijos metodai. Pav., auksas lydomas ir pro lydinį leidžiamos chloro dujos. Išskyrus auksą, visi kiti primišę metalai virsta chloridais, Skystas sidabro chloridas susirenka ant aukso, o arseno ir stibio chloridai išgaruoja („sudyla", išdujėja). Lydyto borakso sluogsniu apsaugoma, kad nesudiltų (neišgaruotų) sidabro chloridas. Sukietėjęs sidabro

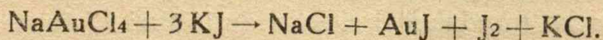
chloridas įdedamas tarp geležies plokštelių ir redukuojamas praskiesta sieros rūgštimi.

Pirmojoj devynioliktojo šimtmečio pusėj viso pasaulio aukso gamyba (produkcija) siekė vidutiniškai 27 tonas per metus. 1897 metais ji buvo lygi 363 tonoms, o 1912 metais — 675 tonoms. Tame tarpe: iš Transvalio 270 tonų, iš Jungtinių Valstybių apie 134 tonos ir iš Australijos 82 tonos.

Metalo savybės. Auksas geltonos spalvos ir iš visų metalų kaliausias ir valkiausias. Jis lydosi 1062^0 temperat. Norint padaryti jį kietesnį, jis lydomas su variu; aukso kiekis reiškiamas „karatais". Gryną auksą atitinka 24 karatai. Angliški aukso pinigai 22 karatiniai ir turi 2/24 vario. Amerikos, prancūziški ir vokiški pinigai turi 21,6 karato, t. y. 90% aukso. Australijos piniguose varis pavaduotas sidabru. Auksas neveikiamas laisvo deguonies, nei sieros vandenilio; jis neišstumia vandenilio iš praskiestų rūgščių ir neveikiamas nei azoto rūgšties, nei sieros rūgšties ir kitų deguonies rūgščių, išskyrus seleno rūgštį. Tik laisvas chloras jį veikia, ir dėl to jis ištirpsta azoto rūgšties ir druskos rūgšties mišiny (karališkasis vanduo). Čia susidaro aukso chloro vandenilio rūgšties $H.AuCl_4 = (HCl.AuCl_3)$; tirpti padeda ta aplinkybė, kad aukso jonai su chloru sudaro mažai disocijuotus anijonus $AuCl_4'$. Auksas tauriausias iš visų žinomiausių metalų.

Halogenų junginiai. Aukso chloro vandenilio rūgštis, kurios gaminimasis tikką buvo aprašytas, sudaro geltonus, besilydančius ore, krištolus $H.AuCl_4.4H_2O$. Geltonasis natrio aukso chloridas $NaAuCl_4.2H_2O$, kuris gaunamas, neitralizuojant šią rūgštį, vartojamas vaizduoti (fotografijai) (535 pusl.). Labai lėtai šildoma, rūgštis išskiria chloro vandenilį, ir lieka raudonas, krištolinis **aukso (3) chloridas.** Tačiau, šios druskos palinkimas sudaryti kompleksinius junginius toks didelis, kad, dar tirpdama vandeny, ji duoda junginį $H_2.AuCl_3O$, kuris gaunamas iš tirpinio raudonų krištolų $H_2.AuCl_3O.2H_2O$ pavidalu. Aukso (3) chloridas, pakaitintas iki 180^0, susiskaido į **aukso (1) chloridą** ir chlorą. Aukso (1) chloridas yra balti milteliai, kurie netirpsta vandeny; verdąs vanduo jį greit paverčia aukso chloridu ir lais-

vuoju auksu: 3 $AuCl \rightarrow AuCl_3 + 2Au$. Kalio jodidas nusodina iš aukso chloro vandenilio rūgšties arba natrio aukso chlorido tirpinio geltoną aukso (1) jodidą:



$$NaAuCl_4 + 3KJ \rightarrow NaCl + AuJ + J_2 + KCl.$$

Ši reakcija analogiška vario (2) druskų reakcijai (523 pusl.); aukso (3) jodidas nepastovus.

Kiti junginiai. Gailieji šarmai nusodina iš aukso chloro vandenilio rūgšties ar iš natrio aukso chlorido **aukso hidroksidą** $Au(OH)_3$. Šis junginys yra rūgštis, tipstanti šarmo pertekliuj, gamindama **auratą.** Auratai gaunami iš metaaukso rūgšties ($Au(OH)_3 — H_2O = HAuO_2$), pavyzdžiui kalio auratas $K. AuO_2. 3H_2O$. Iš šios druskos gaunami dvigubo skilimo būdu su kitomis druskomis kiti auratai. Kalio auratas suteikia tirpiniui šarminę reakciją; iš to išeina, kad aukso rūgštis yra silpna rūgštis.

Aukso oksidas Au_2O_3 yra rusvi, o aukso pusdeginis Au_2O fijoletiniai milteliai. Aukso pusdeginis reaguoja į chloro vandenilio rūgštį, gamindamas aukso chloro vandenilio rūgštį ir auksą.

Sieros vandenilis nusodina iš aukso chloro vandenilio rūgšties tamsiai rusvas nuosėdas, kurių didelė dalis susideda iš **aukso (1) sulfido** Au_2S ir laisvos sieros mišiny su trupučiu aukso (3) sulfido Au_2S_3. Sulfidai tirpsta sieros šarmuose, gamindami kompleksinius **sulfauritus** ir **sulfauratus,** pavyzdžiui $K_3AuS_2(3K_2S. Au_2S)$ ir $KAuS_2(K_2S. Au_3S_3)$ (žiūrėk alavo, arseno ir stibio). Aukso (1) cijanidai, kaip antai $K.Au(CN)_2 (= KCN. AuCN)$, ir aukso (3) cijanidai, būtent $K. Au(CN)_4 (= KCN. Au(CN)_3)$, susidaro iš kalio cijanido ir aukso (1) arba atitinkamai iš aukso (3) junginių; jie bespalviai ir tirpsta. Iš jų tirpinių elektroliziniu būdu nusodinamas auksas galvaniškam paauksinimui; čia anodas yra iš aukso.

Analizinės aukso reakcijos. Metalinis „bruožas", pasigaminąs, trinant šį metalą į bandomąjį akmenį (lidiškas akmuo,

juodas bazaltas), sunkiai ištirpinamas azoto rūgšties lyginamojo svorio 1,36 (57,5%). Aukso grynumui nustatyti auksingoji substancija kaitinama su boroksu ir švinu mažam tigly, padarytam iš kaulų pelenų. Švinas ir varis oksiduojami, ir oksidai įsigeria į tiglį palikdami lašą lydyto aukso bei sidabro. Atšaldytas šio lydinio kamuolėlis suplojamas kalant ir plakant, ir paskui veikiamas azoto rūgštimi sidabrui pašalinti. Auksas, kuris lieka nepaveiktas, perplaujamas, lydomas ir atsveriamas. Jei aukso kiekis lydinyje prašoka 25%, tai sidabras nevisiškai ištirpintas rūgšties; taigi, tokiais atvejais lydinys sulydomas drauge su reikalingu gryno sidabro kiekiu („kvartacija").

PRATIMAI:

1. Kiek vario nusėda per valandą ant kiekvieno cm^2 elektrodo, įmerkto į vario sulfatą, jei srovės tankumas yra $^1/_4$ amp. į cm^2 (227 pusl.)? Kiek vario galima gauti, esant toms pačioms sąlygoms, iš vario (1) druskos tirpinio?

2. Parašykite lygtis reakcijoms: (a) tarp druskos rūgšties ir deguonies su variu (419 pusl.), (b) geležies (2) oksido ir silicio rūgšties (416 pusl.), (c) vario acetatas, arsenitinės rūgšties ir acto rūgšties (425 pusl.).

3. Parašykite formulas baziniam vario chloridui, nitratui, karbonatui ir sulfatui, priimdami, kad šie junginiai susideda iš normalios druskos, oksido ir vandens (419 pusl).

4. Kokią formulą turi vario hidroksido junginys su natrio tartratu?

5. Kaip galima išaikinti tai, kad vario (2) druskų tirpiniai reaguoja rūgščiai, ir kad iš jų galima nusodinti baziniai karbonatai?

6. Formuluokite vario hidroksido ir vario (1) sulfido kalio ištirpimo cijanide vyksmą, spėdami, kad susidaro kalio vario (1) cijanidas.

7. Kaip gali pasigaminti vario (2) ortofosfatas (tirpiny), amonio vario (1) cijanidas ir švino vario (1) cijanidas?

8. Parašykite formulas betkokių dvigubų druskų, analogišgų kalio vario sulfatui (526 pusl.).

9. Kokie vyksmai vyks, jei į oksiduojančią Bunzeno liepsnos dalį įdėsime borakso perlų su vario chloridu, vario (1) bromidu ir vario sulfatu?

10. Jei sidabro tirpumo santykis cinke ir švine būtų 1000 : 1 tai, ėmus 2% cinko, kiek galima būtų gauti sidabro Park'o metodu?

11. Kas pastovesnis — sidabro sulfatas, ar vario (2) sulfatas, — sidabro nitratas, ar vario (2) nitratas? Kokioms druskoms artimesni šiuo atžvilgiu sidabro junginiai?

12. Parašykite lygtis reakcijoms: (a) sidabrui su koncentruota sieros rūgštimi, (b) sidabro chloridui su natrio karbonatu karštyje, (c) natrio tiosulfatui su sidabro bromidu, (d) geležies (3) kalio cijanidui su geležies (2) oksalatu.

13. Kokios yra lygtys reakcijų: (a) aukso ir seleno rūgšties, — čia susidaro selenitinė rūgštis, (b) kalio hidroksido ir aukso hidroksido, (c) kalio cijanido ir natrio aukso chlorido?

14, Kokiu atžvilgiu šios grupės elementai turi metalinį pobūdį ir kokiomis savybėmis jie artimesni metalojidams (532 pusl.)?

15. Aprašykite pagal fazių taisykles sistėmas: (a) vario nitratas ir vanduo 24,5° temperatūroj, (b) sidabro jodidas 146° temperatūroj.

16. Sustatykite reakcijas, kuriomis vario (2) junginiai paverčiami vario (1) junginiais, ir atvirkščiai.

XXXVI. SKYRIUS.

Berilis, magnis, cinkas, kadmis, gyvsidabris. Katijonų įrodymas kokybiniame analize.

Chemiškieji šios grupės pažymiai. Kiti perijodinės sistėmos trečios statmenos (vertikalinės) eilės elementai, būtent, berilis (ar glucinis Be, atom. sv. 9,1)), magnis (Mg, atom. sv. 24,32), cinkas (Zn, atom. sv. 65,37). kadmis (Cd, atom. sv. 112,4) ir gyvsidabris (Hg, atom. sv, 200,6), nors visi — dvivalenčiai, bet nesudaro vienos glaudžios grupės. Berilis ir magnis panašūs į cinką ir kadmį; jie nuo kalcio grupės skiriasi tuo, kad jų sulfatai tirpsta, hidroksidai lengvai nustoja vandens ir virsta oksidais, chloridai, palyginti, labai lakūs (dilūs), metalai lėtai oksiduojasi ore ir nelengvai išstumia vandenilį iš vandens. Kitomis gi savybėmis berilis ir magnis panašūs į kalcio kuopą ir skiriasi nuo cinko ir kadmio, būtent: sulfidai hidrolizuojami vandens, oksidai, kaitinami su angliu, nesiredukuoja, su amonijaku jie nesudaro kompleksinių katijonų; be to, jie nesudaro kompleksinių anijonų. Bet berilis ir magnis panašūs į kalcio grupę ir skiriasi nuo cinko ir sidas reaguoja ir baziškai ir rūgščiai(amfoteriškai.Šis berilio elgimasis aiškinamas tuo,kad jis perijodinėj sistėmoj užima vietą tarp metalo ličio ir metalojido boro.Gyvsidabris vienintelis šios grupės elementas,kuris sudaro dvi junginių eili.Vienos eilės junginiai išvedami iš oksido HgO, antrosios — iš pusdeginio Hg_2O. Gyvsidabris artimas tauriesiems (kilmingiesiems) metalams dėl to, kad jo oksidas kaitinamas lengvai skaidosi, ir savo vieta metalų įtempimo eilėj.

Cinko, kadmio ir gyvsidabrio garų tankumas rodo, kad šie trys elementai garų būklėj vienaatomiai. Šios grupės metalų junginiai nenudažo borakso perlo.

Berilis Be.

Chemiškieji elemento pažymiai. Berilis (arba glucinis) visuose savo junginiuose dvivalentis. Jo oksidas ir hidroksidas baziniai, bet stiprių bazių atžvilgiu jie elgiasi silpnai rūgščiai (žiūrėk cinko hidroksido). Dėl šios savybės ir dėl nepaprastai lengvo anglio dioksido išskyrimo iš jo karbonato berilis seniau buvo laikomas trivalenčiu, kaip ir aliuminis, turįs tas pačias savybes. Kadangi vienas chemiškas chloro svorio vienetas jungiasi su 4,55 gr. berilio, tai atominiu jo svoriu buvo priimama 13,6. Bet perijodinėj sistėmoj tarp ličio ir boro buvo laisva vieta, kuri tiko dvivalenčiui elementui, turinčiam atominį svorį 9,1 ($= 2 \times 4{,}55$); trivalenčiui elementui perijodinėje sistėmoje laisvos vietos nebuvo. Paskiau (1884 m.) Nilson'as ir Petterson'as nustatė šio elemento chlorido ir kelių organiškų jo junginių garų tankumą ir surado molekuliniuose junginių svoriuose tik 9,1 berilio dalį. Kitas šio elemento pavadinimas — glucinis — pareina nuo saldaus jo druskų skonio (graik. γλυκύς, — saldus).

Metalas ir jo junginiai. Berilis užtinkamas berilio minerale, kuris yra berilio ir aliuminio metasilikatas $Al_2Be(SiO_3)_6$. Berilis kartais būna žaliai nudažytas ir tada vadinamas smaragdu. Metalas galima pagaminti, elektrolizuojant lengvai lydomą dvigubą floridą $BeF_2 . 2KF$. Miltelių pavidalo jis kaitinamas sudega ore. Berilis išstumia vandenilį iš šaltų, praskiestų rūgščių, ir šildant taip pat iš kalio šarmo:



$$Be + 2KON \rightarrow K_2BeO_2 + H_2$$

Oksidas BeO ištirpinamas rūgščių ir stiprių bazių. Savo elgimuosi šarmų atžvilgiu jis labai panašus į aliuminio hidroksidą (žiūrėk ten), bet jis tirpsta amonio karbonate, o aliuminio hidroksidas jame netirpsta. Šia reakcija naudojamasi Be nuo Al atskirti, kurie šiaipjau panašūs. Berilio druskos nesuteikia Bunzeno liepsnai jokios spalvos.

Magnis Mg.

Chemiškieji elemento pažymiai. Magnis visuose savo junginiuose dvivalentis. Jo oksidas ir hidroksidas išimtinai baziniai. Elementas nesudaro nei kompleksinių katijonų, nei anijonų.

Magnis gamtoje. Magnio karbonatas užtinkamas gamtoje atskirai magnezito pavidalu ir su kalcio karbonatu sudaro dvigubą druską dolomitą $MgCO_3$. Sulfato ir chlorido užtinkama hidrato pavidalu ir esminėmis sudedamosiomis dvigubų druskų dalimis (žiūrėk žemiau) Stasfurto druskos kloduose. Magnio silikatai taip pat labai paplitę. Olivinas yra ortosilikatas Mg_2SiO_4, Serpentinas — vandeninis disilikatas $[Mg, Fe]_3Si_2O_7 . 2H_2O$, kaip ir jūros putos, o asbestas — bevandenis silikatas. galima ištęsti į vielą arba į plokštelę. Plokščio pavidalo magnyje dažnai būna cinko.

Metalas. Magnis gaunamas elektrolizo būdu iš netekusio vandens lydyto karnalito ($MgCl_2 . KCl . 6H_2O$). Geležinis tiglis, kuriame ši substancija lydosi, sudaro katodą, ir anglio lazdelė — anodą. Metalas sidabro baltumo spalvos, ir įkaitintas galima ištęsti į vielą arba į plokštelę. Plokščio pavidalo magnyje dažnai būna cinko.

Chemiškuoju atžvilgiu šis metalas ne tiek veiklus, kiek šarminiai metalai. Jis lėtai apsitraukia oksido sluogsniu. Magnis išstumia vandenilį tik iš verdančio vandens ir, savaime suprantama, iš šaltų praskiestų rūgščių. Magnis dega ore labai balta šviesa, kuri turtinga trumpais bangų spinduliais ir todėl stipriai veikia vaizduojamąsias (fotografijos) plokšteles (534 pusl.). Degimo produktas susideda iš nitrido Mg_3N_2 ir oksido. Nitridas galima lengvai įrodyti tuo, kad, virinant baltuosius miltelius su vandeniu, išsiskiria amonijakas. Metalinis magnis, kaitinamas, su boro, silicilio ir kaikurių kitų metalų oksidais, jungiasi su deguonimi, o kiti elementai atsipalaiduoja.

Miltelių pavidalo magnis vartojamas pirotechnikai, o mišiny su kalio chloratu (10 : 17) — staiga apšviesti vaizduojant (fotografuojant).

Magnio chloridas $MgCl_2 . 6H_2O$. Ši druska užtinkama druskų kloduose heksahidrato $MgCl_2 . 6H_2O$ ir karnalito $MgCl_2 . KCl . 6H_2O$ pavidalais. Magnio chlorido hegsahidratas yra labai greit lydąsis ore junginys, kuris taip pat gaunamas, išgarinus vandeninį tirpinį. Karnalitas — svarbus kalio chlorido (451 pusl.) šaltinis, o beveik visas sujungtas su juo magnio chloridas išmetamas. Pakaitinus heksahidratą, chloridas, iš dalies, hidrolizuojasi; magnio oksidas lieka, o chloro vandenilis išsiskiria. Todėl laivų garo katilams negalima vartoti jūros vandens, nes iš magnio chlorido atsipalaiduoja druskos rūgštis. Magnio chloridas su amonio chloridu sudaro dvigubą chloridą $MgCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$, kuris izoformiškas su karnalitu; iš šios druskos šalinant hidratus, chloridas nesusiskaido. Naturaliam magnio chloridui išnaudoti buvo mėginta gauti iš jo chloro ir druskos rūgšties, leidžiant ant jo orą ir vandens garus, esant augštai temperatūrai:

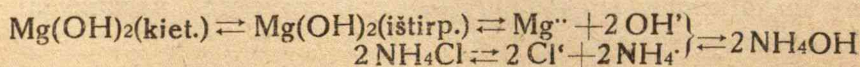


$$4\,MgCl_2 + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 4\,MgO + 4\,HCl + 2\,Cl_2.$$

Oksidas ir hidroksidas. Magnio oksidas, vadinamas „degintu magniu" („magnesia usta"), gaminamas, kaitinant karbonatą. Tai yra balti, nepaprastai sunkiai lydomi milteliai, kurie vartojami elektros krosnių vidui iškloti ir tigliams paruošti. Jis lėtai jungiasi su vandeniu, gamindamas hidroksidą.

Hidroksido užtinkama gamtoje mineralo brucito pavidalu. Jis taip pat nusodinamas šarmais iš magnio druskų tirpinių. Hidroksidas sunkiai tirpsta vandeny, ir šiuo atžvilgiu stovi tarp lengviau tirpstančio kalcio hidroksido ir kitų sunkiau tirpstančių sunkiųjų metalų hidroksidų. Tirpinys reaguoja labai silpnai šarmiškai.

Magnio hidroksidas nenusodinamas amonio hidroksidu amonio druskų akivaizdoje. Amonio druskos stipriai jonizuotos, ir to dėliai amonio jono $NH_4^{\cdot}$ koncentracija labai didelė. Bet tuo labai pastumiama silpnai jonizuoto amonio hidroksido jonizacija, t.y. hidroksilų jonų koncentracija pasidaro tokia maža, kad tirpumo sandauga $[Mg^{\cdot\cdot}] \times [OH']^2$ nepasiekia reikalingo magniui nusodinti dydžio. Atvirkščiai, ir magnio hidroksidas ištirpinamas amonio druskų tirpiniuose:



$$\begin{array}{l} Mg(OH)_2(kiet.) \rightleftarrows Mg(OH)_2(ištirp.) \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \\ \qquad\qquad 2\,NH_4Cl \rightleftarrows 2\,Cl' + 2\,NH_4^{\cdot} \end{array} \Big\} \rightleftarrows 2\,NH_4OH$$

Daugelio amonio chlorido akivaizdoje OH' jungiasi su $NH_4^{\cdot}$ i amonio hidroksidą, ir viršutinės eilės pusiausvyros pasistumia iš kairės į dešinę, gamindamos naujus OH' jonų kiekius. Todėl, jei amonio chlorido koncentracija pakankamai didelė, tai tuo būdu gali būti ištirpintas visas magnio hidroksidas; esant šiokiam tokiam pertekliui, pasiekiamas pusiausvyros būvis, likus ir kietam magnio hidroksidui. Visas šis vyksmas analogiškas rūgščių veikimui netirpstančiųjų druskų. Magnio oksidas taip pat tirpsta amonio druskose; čia, reaguodamas į vandenį, jis iš pradžios sudaro hidroksidą.

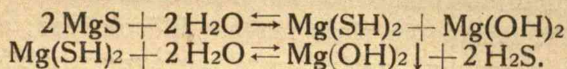
Magnio karbonatas $MgCO_3$. Normaliojo karbonato užtinkama gamtoje. Nusodinant susidaro hidratiniai karbonatai, paprasčiausi — $MgCO_3 . 3H_2O$, arba baziniai karbonatai, kurių sudėtis įvairi, pareinamai nuo nusodinimo sąlygų. Karbonatas, kurio gaminama labai daug ir kuris parduodamas baltojo magnio („magnesia alba") vardu, yra maždaug sudėties $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 . 3H_2O$. Karbonatai amonio druskų akivaizdoje nenusodinami, bet jų ištirpinami, kaip ir hidroksidas.

Magnio sulfatas. Paprastasis hidratas $MgSO_4 . 7H_2O$ krištolėja iš šalto vandens rombinėmis prizmomis ir vadinamas karčiąja druska. 0^0 temperatūroj iškrištolėja hidratas $MgSO_4 . 12H_2O$. Hidratas $MgSO_4 . 7H_2O$ įgauna savybę garuoti (efloreskuotis) ir palaipsniui, garų stangrumui mažėjant, nustoja vandens. Monohidratas, kuris sutinkamas druskų kloduose kizerito $MgSO_4 . H_2O$ pavidalu, turi labai žemą garų stangrumą ir tik augščiau 200^0 nustoja hidratinio vandens. Susiliesdamas su vandeniu, jis pereina į $MgSO_4 . 7H_2O$. Magnio sulfatas vartojamas natrio ir kalio sulfatams gaminti, taip pat — medvilninėms prekėms pasunkinti ir vidurių paleidžiamu (liuosuojamu) vaistu.

$MgSO_4 . 7H_2O$ izomorfiškas su analogiškos sudėties cinko, nikelio, kobalto ir geležies sulfatais. Jis sudaro su šarminiais sulfatais eilę dvigubų druskų, kurių svarbiausios yra tipo $Me_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$.

Magnio sulfidas MgS. Magnio sulfidas galima pagaminti,

kaitinant metalą su siera. Jis netirpsta vandeny, bet pamažėl skaidosi gamindamas sieros vandenilį ir magnio hidroksidą:



$$2\,MgS + 2\,H_2O \rightleftarrows Mg(SH)_2 + Mg(OH)_2$$
$$Mg(SH)_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2\downarrow + 2\,H_2S.$$

Čia vyksta žymesnis hidrolizas negu prie kalcio sulfido ir išsiskiria visas sieros vandenilis, nes magnio hidroksidas žymiai mažiau tirpsta negu kalcio hidroksidas; čia vyksta nežymi ir priešinga reakcija, stengdamos iš naujo pagaminti tirpstantį hidrosulfidą $Mg(SH)_2$.

Magnio fosfatai. Vienintelis svarbus fosfatas yra amonio magnio fosfatas $NH_4MgPO_4 . 6H_2O$, kuris gaunamas krištolinių nuosėdų pavidalu, sumaišius natrio fosfatą ir amonio hidroksidą su bet kokios magnio druskos tirpiniu. Šis junginys netirpsta vandeny, turinčiame amonio hidroksidą, ir juo naudojamasi kiekiniame analize magnio ir fosforo rūgšties kiekiui nustatyti. Nuosėdos, prieš sveriant, pakaitintos, virsta tokiu būdu bevandenio magnio pirofosfatu $Mg_2P_2O_7$. Druska $NH_4MgAsO_4 . 6H_2O$ turi panašių savybių ir taikoma arseno rūgšties kiekiui nustatyti.

Analizinės magnio junginių reakcijos. Magnio jonas bespalvis ir dvivalentis. Jis nesudaro kompleksinių jonų. Tirpstantieji karbonatai nusodina bazinius magnio karbonatus, tik nėsant amonio druskų. Tuo magnio junginiai skiriasi nuo kalcio grupės junginių. Kalio hidroksidas nusodina magnio hidroksidą, nėsant amonio druskų. Amonio magnio fosfatas amonio hidroksido akivaizdoje yra sunkiausiai tirpstanti magnio druska.

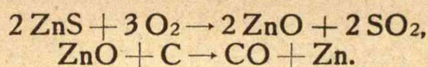
Cinkas Zn.

Chemiškieji elemento pažymiai. Cinkas visuose savo junginiuose dvivalentis. Jis sudaro dvi junginių eili: vieną, prie kurios priklauso daugiausia svarbiausieji junginiai (juose cinkas yra teigiamuoju radikalu) — $ZnSO_4$, $ZuCl_2$ ir t. t., ir ant-

rą, kurioje cinkas sudaro neigiamąjį radikalą (Na_2. ZnO_2 ir t.t.); prie šios grupės priklausą junginiai vadinami cinkatais — jų nedaug. Abiejų eilių druskos hidrolizuojamos vandens, nes hidroksidas yra silpna rūgštis ir silpna bazė. Elementas sudaro kompleksinius katijonus ir anijonus. Visos jo druskos nuodingos.

Cinkas gamtoje ir jo gavimas iš rūdžių. Svarbiausi cinko šaltiniai yra cinko špatas $ZnCO_3$, cinko blizgutis, arba cinko sulfidas ZnS, franklinitas $Zn(FeO_2)_2$ ir cinko oksidas ZnO. Raudona cinko sulfido spalva pareina nuo mangano priemaišų.

Rūdys iš pradžių paverčiamos oksidais — karbonatai kaitinant, o sulfidai — deginant. Sieros diokidas apdirbamas į sieros rūgštį. Sumaišytas su angliu, oksidas kaitinamas molinėse retortose iki 1300—1400°, čia ir redukuojamas į metalą. Cinkas destiliuojamas iš retortų ir tirštėja, susirinkdamas moliniuose priimtuvuose, o anglio monoksidas sudega, išeidamas pro mažą angą:



$$2\,ZnS + 3\,O_2 \rightarrow 2\,ZnO + 2\,SO_2,$$
$$ZnO + C \rightarrow CO + Zn.$$

Pirmiausia priimtuve susirenka cinko dulkės, t. y. cinko ir cinko oksido mišinys, o paskui skystas cinkas, kuris sulydomas į gabalus. Jame yra po truputį švino, arseno, geležies ir kadmio, kurių sulfidai beveik visuomet eina priemaišomis cinko blizguty.

Taigi, cinkas valomas lydant, tačiau jame, be trupučio Fe ir As, dar yra 0,5—1% Pb. Cinko dar galima gauti elektrolizuojant nevalytus cinko sulfato arba cinko chlorido tirpinius. Bet šiam vyksmui reikia suvartoti daug energijos. Elektrolizas vis dėlto vartojamas nevalytam cinkui rafinuoti. Elektrolizu gauto cinko grynumas =99,9%.

1912 metais buvo pagaminta beveik 1.000.000 tonų cinko. Daugiausia cinko gamina Jungtinės Valstybės, Vokietija ir Belgija.

Metalo savybės ir pritaikymas. Cinkas mėlsvai baltas, krištolinis metalas. Šaltyje jis trapus, bet 120—150° temperat. jis galima išvolioti tarp karštų velenų į lapus; lapai toki pat lankstūs ir atšaldyti. 200—300° temperatūroj metalas pasidaro vėl trapus, 419° — jis lydosi, o 920° — verda. Jo garų tankumas 1740° temperat. yra 2,64, ir todėl molekulinis jo svoris lygus 2,64 × 28,955 (14 pusl.) arba 76,4. Taigi, garų pavidalo cinkas vienaatomis (Zn = 65,37).

Metalas dega ore mėlsva liepsna, gamindamas cinko oksidų. Šaltyje sausas oras jo neveikia, bet drėgname ore jis oksiduojasi, apsitraukdamas gerai prilipusiu bazinio karbonato sluogsniu, apsaugančiu jį nuo tolimesnių kitimų. Iš praskiestų rūgščių cinkas išstumia vandenilį, bet gryno metalo gabalai tuoj apitraukia vandenilio sluogsniu, kuris sustabdo procesą. Susiliečiant cinkui su mažiau elektroteigiamu metalu, kaip antai su švinu, geležimi, variu ar platina, vyksmas vyksta toliau, nes vandenilis dabar gali atsipalaiduoti ant kito metalo paviršiaus. Nevalytas cinkas turi švino ir geležies, ir dėl to jis tirpsta lengviau negu grynas cinkas. Cinkas taip pat tirpsta verdančiuose šarmuose, gamindamas cinkatus (žiūrėk žemiau):



$$2KOH + Zn \rightarrow K_2ZnO_2 + H_2.$$

Amonio hidroksidą jis veikia lėčiau, ir tasai veiksmas kito pobūdžio:

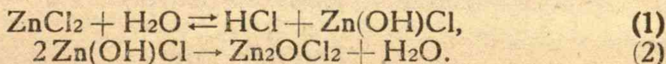


$$Zn + 2NH_4OH + 2NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)_4.(OH)_2 + H_2;$$

čia susidaro kompleksinis katijonas.

Lapų pavidalo cinkas savo lengvumu (lyg. sv. 7) prašoka šviną (lyg. sv. 11,5) ir vartojamas stogams, stogų grioveliams ir architektūros papuošalams. Galvanizuotą geležį gamina, merkdami valytus geležies lapus į lydytą cinką. Cinkas taip pat vartojamas elektros element. ir lydiniams (519 pusl.). Su alavu, variu ir stibiu jis maišosi betkokiu santykiu, bet, lydomas su švinu ir bismutu, susiskirsto į du sluogsniu, nes šių metalų apribotas tirpumas. Šios įvairios savybės analogiškos atitinkamai vandens — alkolio ir vandens — etero skysčių poroms (91 pusl.).

Cinko chloridas $ZnCl_2$. Ši druska dažniausiai pagaminama, tirpinant cinką druskos rūgšties pertekliuj; tirpinys išgarinamas sausai, ir liekana lydoma. Bet chloridas $ZnCl_2$ gaunamas tik išgarinus druskos rūgšties tirpinį. Išgarinus gi gryną vandeninį tirpinį, kuris turi rūgščią reakciją, vyksta žymus hidrolizas, ir pasigamina daug bazinio chlorido Zn_2OCl_2:

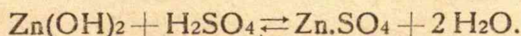


$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + Zn(OH)Cl, \quad (1)$$
$$2\,Zn(OH)Cl \rightarrow Zn_2OCl_2 + H_2O. \quad (2)$$

Ši druska, būdama kieta, yra ėsdinama priemonė, Cinko chlorido tirpinys, būdamas nuodingas, vartojamas medžiui primirkyti (pav. geležinkelio pabėgių), apsaugant nuo puvimo. Čia yra ta veikimo esmė, kad cinko chloridas su baltymų medžiagomis sudaro kietus junginius. Vandeninis tirpinys, kuris reaguoja rūgščiai, vartojamas oksidams ištirpinti metalų paviršiuose, kurie reikia nituoti. Rūgšties gaminasi hidrolizo būdu tiek, kiek jos išeikvojama, kol galiausiai cinko chloridas visiškai virsta oksichloridu (lygtys 1, augščiau).

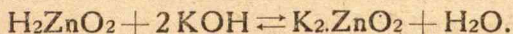
Cinko oksidas, hidroksidas ir cinkatai. Oksidas gaunamas baltų miltelių pavidalu, deginant cinką arba kaitinant nusodintą bazinį karbonatą. Karštyje jis pasidaro geltonas, bet atšaldytas vėl įgauna savo baltą spalvą, panašiai, kaip ir gyvsidabrio oksidas, kuris karštyje rusvas, o šaltas — šviesiai raudonas. Cinko oksidas vartojamas dažams — cinko baltilai, kurie netamsėja nuo sieros vandenilio. Dantims plombuoti dantų gydytojai kartais vartoja tešlą iš cinko oksido su koncentruotu cinko chlorido tirpinio mišiniu, kuris greit sukietėja į cinko oksichloridą.

Cinko **hidroksidas** iškrinta baltų kuokštų pavidalu, įdėjus šarmo į cinko druskų tirpinį. Rūgštyse jis tirpsta, gamindamas cinko druskas:



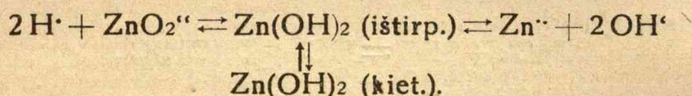
$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows Zn.SO_4 + 2\,H_2O.$$

Šarmo pertekliuj jis tirpsta, gamindamas cinkatą:



$$H_2ZnO_2 + 2\,KOH \rightleftarrows K_2.ZnO_2 + H_2O.$$

Abu vyksmu — apverčiamu, ir antrasis vyksmas vyksta iki galo tik žymaus šarmo pertekliaus akivaizdoje. Iš tikrųjų, didžiausioji cinko hidroksido dalis, matyti, yra paprastai kolojidiniame tirpiny. Jonų reakcijos, kur cinko hidroksidas tirpsta kaip šarmas ir rūgštis, galima išreikšti tokia schėma:



$$2H^{\cdot} + ZnO_2'' \rightleftarrows Zn(OH)_2 \text{ (ištirp.)} \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2OH'$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$Zn(OH)_2 \text{ (kiet.)}.$$

Cinko hidroksidas yra silpna rūgštis ir silpna bazė, bet bazės disocijacija stipresnė už rūgšties disoc - ją. Įdėjus betkokios rūgšties, kaip antai sieros rūgšties, vandenilio jonai jungiasi su hidroksilo jonais, gamindami vandenį, ir visos pusiausvyros pastumiamos į dešinę. Antra vertus, įdedant bazę vandenilio jonai nyksta, taip kad pusiausvyros pasistumia iš dešinės į kairę.

Cinko hidroksidas su amonio hidroksidu sudaro kompleksinį junginį $Zn(NH_3)_4 \cdot (OH_2$; šis vyksmas panašus į vario ir sidabro hidroksido reakciją.

Kaitinant cinko junginius su betkokia kobalto druska Bunzeno liepsnoje, susidaro žalias kobalto cinkatas (Rinman'o žalumynas) $CoZnO_2$.

Sieros vandenilis nusodina iš cinkatų tirpinių ir iš amonijako cinko sulfidą: taigi, abiejuose tirpiniuose esama mažų cinko jonų $Zn^{\cdot\cdot}$ kiekių.

Cinko karbonatas Zn CO_3. Normalus cinko karbonatas galima nusodinti iš cinko druskų tirpinių natrio karbonatu:



$$ZnSO_4 + 2NaHCO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + ZnCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Bet normalus natrio karbonatas nusodina bazinius karbonatus, kurie kaip ir magnio atveju (547 pusl.), savo sudėtimi yra įvairūs, pareinamai nuo aplinkybių.

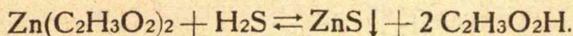
Cinko sulfatas $ZnSO_4$. Ši druska pasigamina, deginant cinko apgaviką. Hidratas $ZnSO_4 . 7H_2O$ sudaro rombinius krištolus. Šis hidratas ir atitinkamieji magnio $MgSO_4 . 7H_2O$, geležies $FeSO_4 . 7H_2O$ ir kitų dvivalenčių metalų junginiai — izomorfiški ir vadinami **kuparvosais.** Cinko druska yra baltas kuparvosas. Kaip ir sulfato hidratai, ji nustoja vandens palaipsniui, kur paskutinė vandens molekulė sunkiai pašalinama. Ši druska vartojama kartūnams spausdinti ir akims vilgyti (1/8-sios %-čio tirpinys.)

Cinko sulfato druska su kalio ir amonio sulfatu sudaro dvigubas druskas tipo $ZnSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$, kurios krištolėja monoklinine sistėma; jos izomorfiškos tarpusavy ir su tomis dvigubomis druskomis, kurios vietoj cinko turi varį (527 pusl.), gyvsidabrį (Hg^{II}), geležį (Fe^{II}), magnį (548 pusl.) ir kitus dvivalenčius elementus. Šie junginiai, priešingai kompleksiniams cijanidams, beveik visiškai susiskaido praskiestame tirpiny.

Cinko sulfidas ZnS. Šis sulfidas grynas būna baltas. Geltonoji cinko apgaviko spalva pareina nuo geležies sulfido priemaišų.

Yra žinomi du cinko apgaviko pavidalu, taisyklingas ir heksagonalinis — vurcitas. Šis susidaro iš pirmojo maždaug 1000° temperatūroj ir yra pastovi modifikacija augštesnėse temperatūrose.

Cinko sulfidas vandeny geriau tirpsta negu vario sulfidas, ir dėlto jis ištirpinamas stiprių rūgščių. Silpnų rūgščių, kaip antai acto rūgšties, jis neveikiamas, nes tam permenkas jo tirpumas. Visai panašią savybę jau esame matę kalcio oksalate (497 pusl.)ir ten ją esame pakankamai išaiškinę. Taigi, cinko sulfidas gali būti nusodinamas acto rūgšties akivaizdoje arba leidžiant sieros vandenilį į cinko acetato tirpinį:



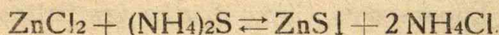
$$Zn(C_2H_3O_2)_2 + H_2S \rightleftarrows ZnS \downarrow + 2\,C_2H_3O_2H.$$

Bet, esant stipriai rūgščiai arba jai pasigaminus reakcijos metu, cinkas nevisiškai nusodinamas arba ir visai nenusodinamas, nes vyksmas vyksta priešingąją kryptimi:



$$ZnSO_4 + H_2S \rightleftarrows ZnS + H_2SO_4.$$

Tokiu būdu, esama dviejų galimumų sulfidui nusodinti: betkoks tirpstąs sulfidas nusodina jį visiškai, nes tokioj reakcijoj neatsipalaiduoja rūgštys:


$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S \rightleftarrows ZnS\downarrow + 2\,NH_4Cl$$

Antras metodas yra tas, kad į cinko druskos tirpinį dedama natrio acetato ir paskui įleidžiama sieros vandenilio. Atsipalaiduojančioji rūgštis su natrio acetatu sudaro neitralią natrio druską ir acto rūgštį, kuri cinko sulfido neveikia. Jonų teorija šis procesas galima taip išaiškinti: vandenilio jonai, atsipalaiduodami veikiant seros vandeniliui cinko druską, jungiasi su acetato jonais, susidariusiais iš natrio acetato, gamindami silpnai disocijuotą acto rūgštį.

Cinko sulfidas vartojamas tapomiesiems dažams gaminti, ypač mišiny su bario sulfatu, vadinamu litopona. Ši gaminama, veikiant bario sulfidu cinko sulfato tirpinį:


$$BaS + ZnSO_4 \rightarrow BaSO_4 + ZnS.$$

Nevalyti cinko druskų tirpiniai išvalomi nuo Fe ir Mn chlorokalkėmis, nuo Pb, Cd ir t. t. jie atpalaiduojami cinko dulkėmis, ir paskui veikiami bario sulfidu. Nuosėdos įkaitinamos ir paskui staiga atšaldomos šaltam vandeny — padidinti. Litopona jautri šviesai; šviesoje ji pasidaro silpnai pilka.

Analizinės cinko druskų reakcijos. Cinko sulfidas nusodinamas iš cinko druskų ir cinkatų tirpinių amonio sulfidu. Natrio hidroksidas sudaro netirpstantį hidroksidą, kuris, betgi, ištirpsta šarmo pertekliuj, gamindamas natrio cinkatą. Kaitinant cinko junginius ant medžių anglio su kobalto nitratu, gaunamas Rinman'o žalumynas (553 pusl.).

K A D M I S.

Chemiškieji elemento pažymiai. Šis elementas visuose savo junginiuose dvivalentis. Jo oksidas ir hidroksidas išimti-

nai baziniai, ir druskos nesihidrolizuoja vandeniu. Kompleksiniuose junginiuose jis sudaro jonus Cd $(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$,$Cd(CN_4^{\cdot\cdot}$ ir $CdJ_4^{\cdot\cdot}$,

Metalas. Išskyrus retąjį mineralą greenokitą CdS, kadmio užtinkama tik nedideli kiekiai, karbonatas ir sulfidas, atitinkamose cinko rūdyse. Jis lakesnis už cinką, ir dėl to, redukuojant cinko rūdis, nusidestiliuoja pirmas.

Savo spalva metalas panašus į alavą, ir daug kalesnis ir valkesnis už cinką. Jis lydosi 321° ir verda 770° temperat. Kadmis vartojamas lengvai lydomiems lydiniams. Kadmis išstumia vandenilį iš praskiestų rūgščių ir pats išstumiamas cinko iš savo tirpinių, nes jis mažiau elektroteigiamas.

Kadmio Junginiai. Kadmio chloridas krištolėja dihidrato $CdCl_2 . 2H_2O$ pavidalu, kuris įra (irsta) ore. Šildomas ar tirpiny jis nesihidrolizuoja, o cinko chloridas (551 pusl.) lydosi ore ir lengvai hidrolizuojasi. Kadmio halogenų junginiai silpniau jonizuoti negu atitinkamieji daugumo kitų metalų junginiai. Ypač **jodidas,** matyti, ekzistuoja tirpiny $CdJ_3 . Cd$ pavidalu, ir kompleksinis anijonas sudaro mažai kadmio jonų. To dėliai kadmio negalima visiškai nusodinti sulfido pavidalu iš jodido tirpinio. Atvirkščiai, jodo vandenilio rūgštis ištirpina daug daugiau sulfido negu betkokia kita rūgštis.

Kadmio **hidroksidas** gaunamas nusodinant ir, kaipo bazinis oksidas, veikiamas rūgščių, bet į bazes visai nereaguoja; tik amonio hidrokside jis tirpsta, gamindamas $Cd(NH_3)_4 . (OH)_2$. Oksidas yra rusvi milteliai, kurie gaunami hidroksidą, karbonatą ar nitratą kaitinant arba metalą deginant.

Sulfatas krištolėja iš savo tirpinio $3CdSO_4 . 8H_2O$ pavidalu ir nėra izomorfiškas su cinko ir magnio sulfatais. Tirpstantieji karbonatai nusodina **normalųjį karbonatą,** bet ne bazinį.

Sieros vandenilis nusodina geltoną **sulfidą** CdS net ir iš druskų rūgščių tirpinių. Kadangi cinko sulfidas šiose sąlygose neiškrinta (553 pusl.), tai pirmoji destiliato dalis, galima ištirpinti

druskos rūgštyje ir kadmis nusodinti sulfido pavidalu, o cinkas lieka tirpiny. Tačiau, kadmio sulfidas netaip sunkiai ištirpinamas, kaip vario ir gyvsidabrio sulfidai, ir dėl tos priežasties jo negalima nusodinti iš stipriai rūgštaus tirpinio. Taigi, esama žymių skirtumų tarp įvairių sulfidų tirpumų, ir nuo jų pareina įvairus sulfidų elgimasis rūgščių atžvilgiu:

Bario, stroncio, kalcio ir magnio sulfidai	veikiami vandens ir visų rūgščių.
Geležies (2) sulfidas	Veikiamas acto rūgšties, bet ne vandens
Cinko sulfidas:	veikiamas praskiestų stiprių rūgščių, bet ne acto rūgšties.
Kadmio sulfidas	veikiamas koncentruotų stiprių rūgščių, bet ne praskiestų.
Vario (2) sulfidas:	Veikiamas koncentruotų stipriai oksiduojančių rūgščių, pavyzdžiui azoto rūgšties, bet paprastosios rūgštys mažai į jį tereaguoja.
Gyvsidabrio sulfidas:	Beveik visiškai neveikiamas, net ir karštos azoto rūgšties.

Kadmio sulfidas vartojamas dažyti (kadmio geltonasai, pašto geltonasai), kaip pagrindinė ir kaipo emalio spalvos. Su selenu kadmio sulfidas sudaro gražų raudoną junginį, turintį kadmį, sierą ir seleną.

Analizinės kadmio junginių reakcijos. Kadmio jonas $Cd^{\cdot\cdot}$ dvivalentis ir bespalvis. Geltonas kadmio sulfidas nusodinamas sieros vandenilio net iš druskų rūgščių tirpinių. Jis taip pat nusodinamas iš tokių tirpinių, kurie turi kompleksinį kadmio katijoną, pavyzdžiui $Cd(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, arba kompleksinį anijoną $Cd(CN_4)^{\cdot\cdot}$. Ši savybė įgalina atskirti kadmį nuo vario. Baltasis hidroksidas nusodinamas natrio šarmu ir netirpsta jo pertekliuj. Jis neiškrinta iš tirpinių, turinčių $Cd(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ ir $Cd(CN_4)^{\cdot\cdot}$ jonus, ir tirpsta amonio hidrokside. Iš kadmio jodido $CdJ_4.Cd$ tirpinių šie ir kiti nusodinimai vyksta iki galo.

GYVSIDABRIS Hg.

Chemiški elemento pažymiai. Panašiai į varį, šis elementas sudaro dvi junginių eili, gyvsidabrio (1) ir gyvsidabrio (2)

junginius, kuriuose elementas atitinkamai vienavalentis ir dvivalentis. Gyvsidabrio (1) halogenidai, kaip ir atitinkamai vario ir sidabro junginiai, netirpsta vandeny, ir šviesos suskaidomi. Abu oksidu Hg_2O ir HgO išimtinai silpnai bazinio pobūdžio. Hidroksidai, kaip ir sidabro hidroksidas, nepastovūs ir, nustodami vandens, virsta oksidais. Abiejų eilių druskos stipriai hidrolizuojasi, ir dėl tos priežasties dažnai užtinkamos bazinės gyvsidabrio druskos. Karbonatai nežinomi. Gyvsidabris sudaro daug kompleksinių druskų, kuriose jis yra sudedamoji anijonų dalis, pavyzdžiui $HgCl_4''$,HgJ_4'',$HgCN_4''$. Su amonijaku jis nesudaro kompleksinių katijonų, panašių į kadmio, vario ir sidabro katijonus ($Cd(NH_3)_4''$ ir kiti); iš jų amonijakas gali būti pašalintas kaitinant; jų vietoj pagamina ypatingą gyvsidabrio amonio junginių grupę, pav. $Hg^{II}NH_2Cl$, kurie visi netirpsta. Gyvsidabrio halogenidai ir jo cijanidas rodo kaikurias ypatybes, pareinančias nuo menkos jų disocijacijos. Visos druskos aplamai — stipriai jonizuotos, tik gyvsidabrio ir, mažesniu laipsniu, kadmio druskos sudaro išimtį.

Lakiųjų rūgščių gyvsidabrio druskos, kaip ir atitinkamos amonio druskos (467 pusl.), gali visiškai sudilti (išgaruoti). Gyvsidabrio garai ir visi gyvsidabrio junginiai nuodingi, tirpstantieji junginiai nuodingesni už netirpstančiuosius.

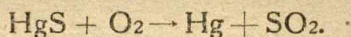
Gyvsidabrio pusdeginio druskos susidaro, tirpinant gyvsidabrį rūgštyse, esant gyvsidabrio pertekliui; jei yra oksiduojančios rūgšties perteklius, tad pasigamina gyvsidabrio oksido druskos. Redukcijos priemonės paverčia gyvsidabrio (2) druskas gyvsidabrio (1) druskomis, o oksidacijos priemonės sukelia kaip tik priešingą reakciją.

Kaip vario (1) junginių atveju, ir čia kyla klausimas, ar gyvsidabrio pusdeginio druskoms reikia skirti formula $HgCl$ ar Hg_2Cl_2? Mes čia naudosimės paprastomis formulomis, nes šis klausimas kolkas dar neišspręstas.

Gyvsidabris gamtoje ir metalo gavimas. Šiek tiek gyvsidabrio užtinkama laisvo, o daugiau — raudono krištolinio gyvsidabrio sulfido HgS, vadinamojo cinobrio, pavidalu. Svarbiausios rūdys Ispanijoje, Kalifornijoje ir Italijoje.

Laisvasis metalas išskirti lengva, nes sulfidas skaidosi aukštoj temperatūroj; čia siera sudega į sieros dioksidą. Gyvsida-

bris nesijungia su deguonimi, nes oksidas skaidosi (5 pusl.) 400—600° temperatūroj:



$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2.$$

Kaikuriose vietose rūdis dedama ant skylėtų plytelių lentynų stačioje krosnyje; dujų pavidalo produktai leidžiami pro vingiuotus vamzdžius, kuriuose susirenka gyvsidabrio garai. Gyvsidabris filtruojamas pro zomčiaus filtrą. Norint pašalinti ištirpintas gyvsidabry metalines priemaišas, kaip antai cinką, arseną ir alavą, jis reikia nudestiliuoti. Laboratorijoj, kur gyvsidabris dažnai vartojamas, ilgainiui nuo vartojimo užsiteršia, dėl to jis prilimpa prie stiklo ir nebenusirita rutulėlių pavidalu. Norėdami jį nuvalyti, deda jį drauge su trupučiu praskiestos azoto rūgšties į dalomąjį piltuvėlį (57 pieš., 91 pusl.), ir oro srove ši masė laikoma nuolatiniame judėjime. Tuo būdu pašaliniai metalai, kaip antai natris ar cinkas, kurie visi daug veiklesni už gyvsidabrį (palyg. 267 pusl.), paverčiami nitratais. Grynasis gyvsidabris galima nuleisti iš apačios. Norint gauti visiškai gryną gyvsidabrį, reikia jis nudestiliuoti tuštumoj (vakume). 1912 metais buvo gauta 4.300 tonų gyvsidabrio.

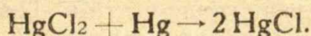
Fiziškosios savybės. Gyvsidabris (lotyn. hydrargyrum, nuo graik. ὕδωρ — vanduo ir ἄργυρος sidabras) yra sidabro baltumo skystis, kuris užšąla — 39,5° ir verda 357° temperatūrose. Gyvsidabrio garų stangrumas paprastoj temperatūroj (15°) lygus 0,0008 mm., o 100° temperatūroj — 0,28 mm. Garai bespalviai, nepraleidžia elektros ir vienaatomiai. Lapų pavidalo auksas, pakabintas viršuj gyvsidabrio, amalgamuojamas, nes aukso bei gyvsidabrio tirpinio garų stangrumas mažesnis negu gryno gyvsidabrio (101 pusl.).

Dėl savo didelio lyginamojo svorio (13,60° temperat.) ir mažo garų stangrumo gyvsidabris vartojamas barometrams ir manometrams. Dėl lygaus skėtimosi tarp 0° ir 100° gyvsidabris vartojamas termometrams (šiltininkams). Gyvsidabris sudaro amalgamas su visais žinomais metalais, išskyrus geležį ir platiną (platina gyvsidabrio sušlapinama). Natrio amalgama, kuri būna kieta, kai natrio esti ne mažiau kaip 2%, veikia kaip ir laisvasis

natris, bet netaip veikiai (mažesniu aktingumu). Elementų cinko plokštelės amalgama apsaugomos nuo rūgšties veikimo, kai jie neveikia. Gyvsidabrio mišiniai su kadmio milteliais ir su trupučiu vario sudaro greit kietėjančią masę, kurią vartoja dantų gydytojai pliomboms. Apie gyvsidabrio vartojimą auksui ekstraguoti jau buvo minėta (540 pusl.). Veidrodžiai, kurie seniau būdavo aptraukiami alavo amalgama, dabar išimtinai tik sidabrinami (537 pusl.).

Chemiškosios savybės. Temperatūrai esant artimai virimo taškui, gyvsidabris lėtai jungiasi su deguonimi. Gyvsidabrio indiferentiškumas šaltyje deguonies atžvilgiu jį artina prie tauriųjų (kilmingųjų) metalų. Laboratorijoje jis dažnai vartojamas dujoms uždaryti. Tačiau, jis veikiamas sieros vandenilio ir jodo vandenilio (palyg. sidabrą, 530 pusl.). Gyvsidabris neišstumia vandenilio iš praskiestų rūgščių (267 pusl.), o su oksiduojančiomis rūgštimis, kaip antai su azoto rūgštimi ir karšta koncentruota sieros rūgštimi, sudaro nitratus ir sulfatus. Sąlygos, kuriose gyvsidabris sudaro gyvsidabrio (1) ar gyvsidabrio (2) druskas, jau buvo minėtos. Sutrintas su pieno cukrumi, gyvsidabris suskyla į labai mažus lašus, turinčius, palyginti, didelį paviršių. Tokiu pavidalu jis dėl labai didelio savo veiklumo vartojamas medicinai („mėlynos piliulės").

Gyvsidabrio monochloridas HgCl. Ši druska **(kalomelis)** iškrinta baltų miltelių pavidalu iš gyvsidabrio (1) druskų tirpinių. Techniškai ji gaminama, sublimuojant gyvsidabrio chloridą su gyvsidabriu:

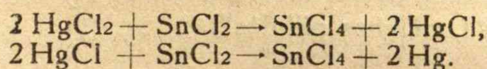


$$HgCl_2 + Hg \rightarrow 2\,HgCl.$$

arba sublimuojant gyvsidabrio sulfato, gyvsidabrio ir valgomosios druskos mišinį. Druska nusėda šaltose indo dalyse plaušinės krištolinės masės pavidalu arba leidžiant garus į didelę kamerą ji gaunama baltų miltelių pavidalu. Šviesoje ši druska, kaip ir sidabro chloridas, lėtai skaidosi. Atsipalaiduojąs chloras jungiasi su kita druskos molekula, gamindamas gyvsidabrio

chloridą. Kadangi kalomelio garų spaudimas pasiekia 760 mm. žemiau lydymosi taško, tai šis junginys sublimuoja, esant atmosferos spaudimui, nesilydęs. Jo garų tankumas atitinka formulą HgCl, bet nustatyta, kad garai susideda iš $Hg + HgCl_2$ ir neapčiuopiamo HgCl kiekio. Šis junginys vartojamas medicinoje vidurių paleidžiamais vaistais.

Gyvsidabrio dichloridas $HgCl_2$. Betarpiškai gyvsidabriui ir chlorui besijungiant, susidaro gyvsidabrio (2) druska, **dagus (gailus) sublimatas** $HgCl_2$. Jis paprastai gaminamas, sublimuojant gyvsidabrio sulfatą su valgomąja druska: jis krištolėja baltomis rombinėmis prizmomis. Sublimatas lydosi 265° ir verda 307° temperatūrose. 20° temperatūroj 100-tas dalių vandens ištirpina 7,4 dalis šios druskos, o 100° temperatūroj — 54 dalis. Alkoly ir etere jis lengviau tirpsta. Vandeninis tirpinys reaguoja silpnai rūgščiai. Ši druska lengvai redukuojama į gyvsidabrio (1) chloridą. Įdėjus į gailaus sublimato tirpinį alavo (2) chlorido perteklių, iš pradžių pasigamina baltos kalomelio nuosėdos, kurios pereina į sunkias, pilkas, smulkiai susiskaidžiusio gyvsidabrio nuosėdas:

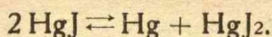


$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + 2\,HgCl,$$
$$2\,HgCl + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + 2\,Hg.$$

Gyvsidabrio halogenų junginiai mažai disocijuoti tirpiny, bromidas ir jodidas — dar mažiau negu chloridas. Todėl, šios druskos mažai teveikiamos sieros arba azoto rūgšties. Gyvsidabrio chloridas, priešingai kitiems chloridams, su azto rūgštimi nesudaro chloro ir nitrozilchlorido. Dėl tos pačios priežasties chlorido hidrolizas silpnesnis negu nitrato. Gyvsidabrio chloridas yra linkęs sudaryti kompleksines druskas; su natrio chloridu jis sudaro druską sudėties $NaCl.\,HgCl_2$ arba $NaHgCl_3$; todėl, įdėjus natrio chlorido padidėja sublimato tirpumas vandeny, ir tirpinys darosi neitralus. Kompleksinės druskos, kaip antai $K.\,HgCl_3.\,H_2O.\,H_2.\,HgCl_4.\,7H_2O$ ir $NH_4,\,HgCl_3,\,H_2O$, lengvai gaunamos krištolinant iš tirpinio. Tačiau, kompleksiniai anijonai, palyginti, stipriai disocijuoti ir savo savybėmis stovi tarp kompleksinių ir dvigubų druskų (523 pusl.).

Sublimatas, paimtas į vidurius, nepaprastai nuodingas. Labai praskiestas tirpinys vartojamas chirurgijai, gydant žaizdas, žemiems organizmams sunaikinti ir apsaugoti nuo infekcijos. Farmaceutinės sublimato tabletės turi natrio chlorido; nors šis ir sumažina junginio veikimą, bet jis tuo pačiu metu kliudo netirpstantiems chloridams pasigaminti ir pagreitina ištirpimą. Gyvsidabrio chloridas taip pat vartojamas anatomiškiems preparatams konservuoti, nes jis sudaro su baltymų medžiagomis netirpstančius junginius ir apsaugo jas nuo puvimo. Dėl tos pačios priežasties duodamas albuminas (baltymas) priešingais nuodais, nusinuodijus sublimatu.

Gyvsidabrio (1) jodidai HgJ. Gyvsidabrio (1) jodidas ga minamas, sutrynus jodą su gyvsidabrio pertekliumi. Jis taip pat pasigamina žalsvų geltonų nuosėdų pavidalu, įdėjus kalio jodidą į gyvsidabrio (1) druskos tirpinį. Šis junginys skaidosi savaime į gyvsidabrį ir gyvsidabrio (2) jodidą. Skaidymąsi pagreitina dar įdėtas kalio jodido perteklius; kalio jodidas jungiasi su gyvsidabrio jodidu (žiūrėk žemiau):



$$2\,HgJ \rightleftarrows Hg + HgJ_2.$$

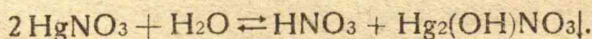
Gyvsidabrio (2) jodidas HgJ_2 gaunamas, betarpiškai besijungiant gyvsidabriui su jodo pertekliumi arba įdėjus kalio jodido į gyvsidabrio oksido druskos tirpinį. Jis yra šviesiai raudoni milteliai, netirpstą vandeny, bet tirpstą alkoly ir etere. Gyvsidabrio (2) jodidas tirpsta kalio jodido pertekliuj, pagamindamas tirpstantį, bespalvį kalio gyvsidabrio jodidą K_2HgJ_4, iš kurio daugelis nusodinančių medžiagų nenusodina gyvsidabrio junginių. Pakaitintas augščiau 116,5°, jis lėtai virsta geltonais milteliais, kurie lydosi 233° temperatūroj. Šaldomas, gyvsidabrio (2) jodidas iš pradžių sukietėja į geltoną tetragonalinę modifikaciją ir žemiau 116,5°, ypač trinamas stikline lazdele, jis virsta raudona monoklinine modifikacija, išskirdamas šilimą. Siera (257 pusl.) ir amonio nitratas turi taip pat panašius perėjimo taškus. Gyvsidabrio jodido garai kondensuojasi į smulkius geltonus krištolėlius, kurie nepastovūs žemoje temperatūroje, ir paliesti virsta randonąja modifikacija. Panašiu būdu, nuso-

dinant jodidą, pirmiau susidaro geltonoji modifikacija, kuri paskui virsta raudonąja (palyg. laipsniais einančiais reakcijas, 354 pusl.).

Oksidai. Veikiant šarmais gyvsidabrio (1) druskas, iškrinta juodokai rusvi milteliai, kurie sausi atitinka **gyvsidabrio pusdeginio** Hg_2O sudėtį. Hidroksidas be abejo pasigamina tik laikinai, ir tuoj, nustodamas vandens, virsta pusdeginiu (palyg. sidabro oksidą, 533 pusl.). Šviesos ar vidutinės šilimos (100°) įtakoje šis junginys skaidosi į gyvsidabrio oksidą ir gyvsidabrį.

Gyvsidabrio oksidas HgO pasigamina raudonų krištolinių miltelių pavidalu, kai gyvsidabris kaitinamas ore iki temperatūros, artimos virimo taškui (357°), bet paprastai jis gaunamas, skaidant nitratą. Todėl, parduodamasis gyvsidabrio oksidas dėl nevisiško nitrato skaidymosi kaitinant kartais išskiria azoto oksidus. Dedant šarmus į gyvsidabrio (2) druskų tirpinius, iškrinta gyvsidabrio oksidas geltonų miltelių pavidalu. Kaikurie chemikai spėja, kad skirtingas raudonosios ir geltonosios modifikacijos veikimas pareina vien nuo to, kad geltonasis oksidas smulkiau suskaidytas negu raudonasis, o kiti tvirtina, kad ši medžiaga diforminė, ir kad egzistuoja dvi skirtingos modifikacijos.

Nitratai. Gyvsidabrio (1) nitratas susidaro, veikiant šaltai praskiestai azoto rūgščiai gyvsidabrio perteklių. Jo **hidratas** $HgNO_3 . H_2O$ sudaro monoklininius krištolus. Šaltame vandeny nitratas hidrolizuojasi lėtai, o šiltame — labai greit, gamindamas bazinį nitratą:



$$2\,HgNO_3 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + Hg_2(OH)NO_3\downarrow.$$

To dėliai skaidrus tirpinys gaunamas, tik parūgštintas azoto rūgštimi. Norint sukliudyti gyvsidabrio (1) nitrato tirpinio oksidaciją į gyvsidabrio (2) nitratą, jis laikomas ant gyvsidabrio.

Gyvsidabrio (2) nitratas gaminamas, tirpinant gyvsidabrį šiltos koncentruotos azoto rūgšties pertekliuj. Jis krištolėja rombinėmis lentelėmis sudėties $Hg(NO_3)_2 . 8H_2O$. Iš stipriai rūgštaus vandeninio tirpinio iškrinta geltonas bazinis nitratas $Hg_3(OH)_2O(NO_3)_2$, kuris, įdėjus azoto rūgšties, tirpsta.

Gyvsidabrio sieros junginiai. Gyvsidabrio (1) sulfidas Hg_2S iškrinta iš gyvsidabrio (1) druskų tirpinių, leidžiant į juos sieros vandenilį, bet jis pastovus tik temperatūrose žemiau —10^0, o paprastoj temperatūroj jis skaidosi į gyvsidabrio (2) sulfidą ir gyvsidabrį.

Raudono krištolinio gyvsidabrio sulfido sutinkama gamtoje cinobrio pavidalu. Sulfidas, gautas nusodinant sieros vandeniliu ar sutrinant gyvsidabrį su siera, juodas ir amorfinis. Juodoji sulfido modifikacija sublimuojama pereina į raudonąją krištolinę. Būdama natrio sulfido tirpiny, juodoji modifikacija lėtai virsta randonąja. Iš to išeina, kad raudonoji gyvsidabrio sulfido modifikacija, kaip ir reikėjo spėti, pastovesnė, turi mažiau energijos ir paprastoj temperatūroj — mažiau tirpsta. Šiame kitime pasigamina laikinai kompleksinis sulfidas, ir kai tirpinys būna prisotintas nepastovesnio, juodo sulfido atžvilgiu, tai jis būna persotintas pastovesnės, raudonos modifikacijos atžvilgiu. Ir iš tikrųjų, iš tirpinio galima gauti baltas krištolinis natrio gyvsidabrio sulfidas $Na_2HgS_2 . 8H_2O$.

Abi gyvsidabrio sulfido modifikacijos neištirpsta koncentruotose rūgštyse, net ir verdančioje azoto rūgštyje, kuri greit oksiduoja beveik visus sulfidus. Gyvsidabrio sulfidas mažiau tirpsta, negu vario sulfidas (527 pusl.) ir kadmio sulfidas. Tik karaliaus vanduo jį ištirpina.

Raudonasis gyvsidabrio sulfidas yra brangus raudonas dažas, cinobris (Vermillon). Jo spalva pastovesnė už raudonojo švino (P_3O_4) spalvą, nes jis neveikiamas redukuojančių dujų (pavyzdž., SO_2), rūgščių (pavyzdž., H_2SO_4) ir sieros vandenilio, kurių visuomet yra ore. Tačiau, metalams dažyti gyvsidabrio sulfidas negali būti vartojamas, nes geležis, cinkas ir t.t. išstumia gyvsidabrį iš junginio. Tokiais atvejais geriau naudotis švino dažais.

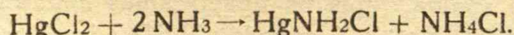
Įleidus H_2S į gyvsidabrio druskos tirpinį, iš pradžių susidaro komplikuotos sudėties junginiai, pavyzdžiui $Hg_3Cl_2S_2$, kuris yra baltas. Panašiai,

veikiant nusodintą juodą HgS stipria azoto rūgštimi, gaunamas baltas $Hg_3S_2(NO_3)_2$.

Gyvsidabrio (2) cijanidas $Hg(CN)_2$. Ši druska gaminama iš nusodinto gyvsidabrio oksido ir cijano vandenilio rūgšties; ji krištolėja ketvirtainėmis prizmomis. Kaitinama, ji išskiria cijaną: $Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + C_2N_2$, ir yra patogus šių dujų šaltinis. Šis junginys tirpsta alkoly, etere ir vandeny. Vandeniniame tirpiny gyvsidabrio (2) cijanidas taip silpnai jonizuotas, kad jo tirpinio užšalimo taškas normalus, ir daugelio reagentų atžvilgiu jis nerodo gyvsidabrio jono reakcijos. Taip antai, sidabro cijanidas nenusodinamas sidabro nitratu, o bazės nenusodina gyvsidabrio oksido. Su kalio cijanidu jis gamina kompleksinį tirpstantį cijanidą $K_2.Hg(CN)_4$. Sieros vandenilis nusodina sulfidą iš paprasto ir iš kompleksinio cijanido.

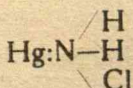
Sprogstamasis gyvsidabris ir tiocijanitas (rodonatas). Sprogstamasis (trankusis) gyvsidabris $Hg(ONC)_2$ gaunamas baltų nuosėdų pavidalu veikiant gyvsidabrį azoto rūgštimi ir įdėjus paskui į tirpinį alkolio. Nuo smūgio jis, tuoj sprogdamas, susiskaido, ir dėl to iš jo gaminami kapseliai (pistonai). Tiocijanatas $Hg(SCN)_2$ iškrinta, veikiant kalio tiocijanatu K(SCN) gyvsidabrio (2) druskos tirpinį. Jei iš šio junginio paruošiami maži rutulėliai ir sudeginami ore, tai jie palieka užimančius didelį tūrį pelenus („Faraono gyvatės").

Gyvsidabrio amonio junginiai. Amonio hidroksidas nusodina iš gyvsidabrio (2) druskos tirpinio savotiškos sudėties junginius; iš gyvsidabrio chlorido nusodinamas, vadinamasis „nelydomas, baltas precipitatas" $HgNH_2Cl$, o iš nitrato pasigamina $HgNH_2NO_3$:



$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl + NH_4Cl.$$

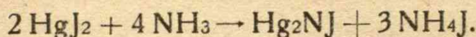
Šis junginys galima laikyti amonio chlorido dariniu, kuriame 2H pavaduoti Hg:



Todėl jis reikia vadinti gyvsidabrio amino chloridu.

Iš verdančio amonijako amino chlorido tirpinio gyvsidabrio chloridas nusodina gyvsidabrio diamonio chloridą $Hg(NH_3Cl)_2$ arba „lydomą, baltą precipitatą".

Amonio hidroksidas kalio gyvsidabrio jodido tirpiny K_2HgJ_4 duoda rusvas nuosėdas, priklausančias prie trečiojo tipo, gyvsidabrio amonio jodidą $Hg_2NJ.H_2O$:



$$2\,HgJ_2 + 4\,NH_3 \rightarrow Hg_2NJ + 3\,NH_4J.$$

Su kalio šarmu sumaišytas kalio gyvsidabrio jodido tirpinys, vad. Nesler'io reagentas, amonijako nudažomas geltonai; didesni amonijako kiekiai jį nudažo rusvai. Tad, jis nepaprastai jautrus reagentas amonijakui.

Kalomelis apipiltas amonio hidroksidu, virsta tamsiai juodas. Matyti, čia yra laisvo gyvsidabrio, nuo kurio pareina tamsi jo spalva, ir „nelydomo balto precipitato" mišinys $Hg + HgNH_2Cl$. Nuo šios reakcijos pareina kalomelio pavadinimas (graik. καλομέλας, — gražiai juodas). Nuosėdos, kurias sudaro amonijakas gyvsidabrio (2) nitrato tirpiny, taip pat tamsiai juodos ir yra sudėties $Hg + HgNH_2NO_3$. Sausas kalomelis absorbuoja amonijako dujas ir sudaro su jomis molekulinį junginį $HgCl.NH_3$. Tačiau, šis junginys, esant sumažintam spaudimui, vėl išskiria amonijaką. Antra vertus, kiti, tikką aprašyti, junginiai neturi azoto ir vandenilio tokiu santykiu, kad galėtų pasigaminti amonijakas; jie labai pastovūs ir priklauso prie atskiro junginių tipo.

Analizinės gyvsidabrio junginių reakcijos. Abi šio elemento jonų rūšys — gyvsidabrio (1) jonas $Hg^{\cdot}$ ir gyvsidabrio (2) jonas $Hg^{\cdot\cdot}$, bespalvės, bet chemiškos jų savybės visai skirtingos. Abu jonu sudaro vieną sulfidą HgS, kuris netirpsta rūgštyse ir kituose gyvsidabrio druskų tirpikliuose. Gyvsidabrio (1) jonas sudaro netirpstantį, baltą chloridą, juodą oksidą ir su amonio hidroksidu juodas nuosėdas; gyvsidabrio (2) jonas sudaro tirpstantį chloridą, geltoną netirpstantį oksidą ir su amonio hidroksidu — baltą precipitatą. Gyvsidabrio (2) druskoms po-

būdingas jų elgimasis alavo (2) chlorido atžvilgiu. Abi gyvsidabrio jonų rūšys taip pat skirtingos savo savybėmis kalio jodido atžvilgiu (562 pusl.). Mažiau taurūs metalai išstumia gyvsidabrį iš visų jo junginių; šia savybe naudojamasi gyvsidabrio junginiams įrodyti; išstumiančiuoju metalu geriausia imti varis, nes gyvsidabris labai gerai matyti ant jo paviršiaus.

Gyvsidabrio druskos dilios (garios). Kaitinant gyvsidabrio druską su natrio karbonatu stikliniame vamzdely, pasigamina metalinio gyvsidabrio sublimatas.

Katijonų suradimas kokybiniame analize.

Analizas „šlapiu būdu" yra ištyrimas įvairių teigiamų ir neigiamų jonų, atsirandančių tirpiny. Nagrinėjant sieros vandenilį, buvo pabrėžta, kad sulfidai galima pagal jų elgimąsi vandens ir rūgščių atžvilgiu suskirstyti į tris grupes. Šios grupės sudaro pagrindą metalams atskirti analizu.

Tačiau, šis mūsų nagrinėjimas liečia tik tokius tirpinius, kuriuose yra ištirpusios druskos, kaip antai chloridai, nitratai ir sulfatai, su vienu ar keletu katijonų ir neliečia oksalatų, fosfatų, cijanatų ir keleto kitų druskų.

1 grupė. Iš pradžių į duotąjį tirpinį įdedama druskos rūgšties — sužinoti, ar esama jame katijonų, gaminančių netirpstančius chloridus. Sidabro, gyvsidabrio (1) ir švino druskos sudaro atitinkamus AgCl, HgCl ir $PbCl_2$ junginius. (Tolimesnio kiekvienų šių nuosėdų tyrinėjimo žiūr. 597 pusl.). Nuosėdos atskiriamos nuo tirpinio košiant (filtruojant).

2 grupė. Į druskos rūgšties tirpinį leidžiama **sieros vandenilio.** Jo dėka nusodinami sulfidai, kurie neištirpinami stipriose rūgštyse, būtent: **HgS, CuS, PbS, Bi_2S_3, CdS, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS(As_2S_5, Sb_2S_5, SnS_2).** Pirmieji keturi sulfidai juodi ar rusvi, kiti du — geltoni, priešpaskutinis — oranžinis, o paskutinis — rusvas. Jei tirpinys perrūgštus, tai įvairūs sulfidai nusodinami

nevisiškai (557 pusl.); iš labai silpnai rūgštaus tirpinio gali taip pat iškristi cinko sulfidas. Sulfidai nukošiami.

Ši grupė galima lengvai suskirstyti į pagrupius. Šildomi paskutiniai trys sulfidai, su geltonu amonio sulfidu, pavirtę sulfodruskomis, ištirpsta (51—2 pusl.). Pirmieji penki sulfidai neveikiami. Antra vertus, šie penki sulfidai, išskyrus HgS, ištirpinami karštos azoto rūgšties (564 pusl.). Kitos reakcijos, jau aprašytos, vartojamos šito pagrupio nariams atskirti.

3 grupė. Tirpinys (filtratas) neitralizuojamas amonio hidroksidu ir sumaišomas su amonio chloridu ir **amonio sulfidu.** Amonio chloridas sukliudo nusodinti magnį (548 pusl.); tačiau, kiekvienu atveju jis nusodinamas nevisiškai. Nusodinami: **FeS, COS, NiS,** kurie visi juodi, ir **MnS.** $\mathbf{H_2O}$ ir **Zns,** kurių pirmasis rausvas, o antrasis — baltas. Be to, nusodinami chromo ir aliuminio hidroksidai $\mathbf{Cr(HO)_3}$ ir $\mathbf{Al(OH)_3}$, kurių sulfidai hidrolizuojami vandens. Šie sunkiau tirpsta negu magnio hidroksidas (548 pusl.) ir todėl netirpsta amonio druskose. Nikelio ir kobalto sulfidai panašūs į cinko sulfidą tuo, kad jie nenusodinami sieros vandeniliu iš acto rūgšties tirpinio. Kiti sulfidai ištirpinami net ir acto rūgšties (557 pusl.).

Trečioji grupė gali būti dar nusodinama ir kitu metodu: iš pradžių geležis paverčiama oksidu, ir tirpinys, užuot nusodinus amonio sulfidu, nusodinamas amonio chloridu ir amonio hidroksidu. Trivalenčių elementų hidroksidai $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ galima nusodinti amonio hidroksido pertekliumi net ir amonio druskų akivaizdoje. Dvivalenčių elementų hidroksidai $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Co(OH)_2$ šiose sąlygose nenusodinami; jie elgiasi taip, kaip magnio hidroksidas (548 pusl.), ir, be to, trys paskutiniai hidroksidai su amonijako pertekliumi sudaro kompleksinius tirpstančius junginius. Dvivalenčiai metalai nusodinami filtrate amonio sulfidu. (Kai dėl trečiojo metodo, tai žiūr. „chemiškųjų aliuminio pažymių").

4 grupė. Trečiosios grupės filtrate **amonio karbonatas** nusodina, be magnio, kitus metalus, kurių karbonatai netirpsta: $\mathbf{BaCO_3}$, $\mathbf{SrCO_3}$, $\mathbf{CaCO_3}$.

Į vieną filtrato dalį įdėjus **natrio fosfato,** iškrinta magnis, jei jo esama pavidalu $Mg(NH_4)PO_4$. Tirpiny bepalieka tik kalio, natrio ir amonio druskos. Tirpinys išgarinamas ir druskos liekana vidutiniškai įkaitinama, kad išgaruotų amonio druskos, ir paskui ieškoma kalio ir natrio. Amonio druskos reikia ieškoti pirmykščiam tirpiny.

Į įvairias medžiagas, kurios pakeičia normalias katijonų reakcijas, turi būti, darant analizą, kreipiama ypatingas dėmesys, arba jos turi būti pašalinamos. Taip antai, reikia iš anksto sunaikinti cijanas, nes jis su daugeliu katijonų (Hg, CuAg, Fe ir t.t.) sudaro kompleksus; taip pat reikia sunaikinti kaikurios organinės rūgštys, kurios kliudo nusodinti geležį, chromą ir aliuminį amonijaku. Esant rūgštymų rūgščiai ir fosforo rūgščiai, trečiojoj grupėj kartu iškrinta šarminiai žemės metalai ir magnis, ir jie gali būti atskirti nuo kitų šios grupės elementų, tik pašalinus fosforo rūgštį ir rūgštymų rūgštį ir t.t.

Pratimai:

1. Kokio dydžio: (a) magnio hidroksido tirpumo sandauga, (b) hidroksilo jonų koncentracija magnio hidroksido tirpiny ir normaliame amonio hidrokside (548 pusl.)? Ar krinta hidroksilo jonų koncentracija normaliame hidrokside, įdėjus normalaus chloro amonio tirpinio, žemiau to dydžio, kurį ji turi magnio hidroksido tirpiny?

2. Kodėl galėtume spėti, kad amonio sulfidas nuodina magnio hidroksidą, ir kodėl jis nenusodina?

3. Koks oro tūris reikalingas vienam cinko sulfido molekuliniam svoriui oksiduoti į ZnO ir SO_2, ir kokio dydžio susidarąs čia sieros dioksido tūris? Ar degimo azoto dujų kiekis didesnis, ar mažesnis, negu sudegus grynai sierai, ir kiek?

4. Koks skirtumas tarp kieto izomorfinio dviejų druskų mišinio ir dvigubos druskos?

5. Kokios rūšies druskos gali, nusodinant cinko sulfidą, užimti natrio acetato vietą? Duokite pavyzdžių.

XXXVII SKYRIUS.

Cheminės energijos virtimas elektros energija.

Mes matėme, kad savaime vykstant daugeliui cheminių reakcijų, atsipalaiduoja energija. Paprastai ji pasireiškia šilimos pavidalu; bet bandymo sąlygas galime taip sutvarkyti, kad, vietoj šilimos, pasireikštų elektros energija (10 pusl.). Žinoma, ši energija neatsiranda iš nieko: pirmykštė sistėma turi tam tikrą laisvos, arba naudingos, cheminės energijos kiekį, ir, vykstant cheminiam vyksmui, ši energija paverčiama ekvivalentiniu šilimos ar elektros energijos kiekiu. Daugumas oksidacijos ir redukcijos vyksmų ir abipusių skilimų galima taip vykdyti, kad pasireikštų elektros energija. Savaime suprantama, kad chemiškai ekvivalentinių kiekių pakitimą įvairiose reakcijose atitinka įvairūs elektros energijos kiekiai, lygiai kaip ir šilimos kiekiai.

Žinojimas elektros energijos kiekių, pasireiškiančių, vykstant cheminiams pakitimams, labai svarbus teoriškai ir praktiškai. Teoriškoji jų reikšmė ta, kad jie teikia laisvajai cheminių vyksmų energijai tikslų, lengvai nustatomą, matą; bet dėl greito elektrocheminės pramonės išsivystymo jie įgijo ir labai didelę praktišką reikšmę. Nors praktikoje beveik visuomet turime reikalo su elektroliziniais vyksmais, t. y. su tokiais pakitimais, kuriuose elektros energija suvartojama, o ne pagaminama, bet tasai elektrolizinis vyksmas kaip tik yra elektrovaros vyksmo virtimas.

Elektros energijos veiksniai ir vienetai. Elektrolizo aprašymo proga jau esame susipažinę su elektros energijos sąvoka.

Ypač reikia priminti, kad elektros energijos kiekis reiškiamas dviejų veiksnių (faktorių) sandauga. Vienas veiksnys yra **elektros kiekis**, kuris matuojamas **kulonais (Coulomb'as)**, o kitas, vadinamas srovės **elektrovaros jėga**, arba **potencijalų skirtumu**, matuojamas v o l t a i s. Kaip chemiškai ekvivalentinių kiekių elektrolizui reikalingi lygūs elektros kiekiai (227 pusl.), taip, atvirkščiai, ir galvaniniuose elementuose įvairių medžiagų ekvivalentinių kiekių pakitimu pagaminami lygūs elektros kiekiai (235 pusl.). Bet, vykstant elektroliziniams vyksmams, reikalinga ekvivalentiniams kiekiams pakisti elektros energija įvairi, pareinamai nuo cheminio vyksmo rūšies. Kadangi elektros kiekis visais atvejais vienodas, tai kitas energijos veiksnys, elektrovaros jėga, turi būti kiekvienu atveju skirtinga. To dėliai ir, vykstant elektros srovę gaminantiems vyksmams, chemiškai ekvivalentinių kiekių pakitimu susidaro įvairūs elektros energijos kiekiai; susidaro įvairaus didumo potencijalų skirtumai, arba, kitaip sakant, pasigamina įvairios elektrovaros energijos kiekiai; susidaro įvairaus didumo potencijalų skirtumai, arba, kitaip sakant, pasigamina į v a i r i o s e l e k t r o v a r o s j ė g o s srovės. Suvartotoji ar išskirtoji elektros energija išreiškiama veiksnių sandauga:

Kulonų skaičius × voltų skaičiaus = elektros energijos kiekis džiouliais (Joule'ais).

Praktiškai svarbu žinoti, kiek elektros energijos pagaminama ar suvartojama per laiko vienetą (sekundą). Šis dydis vadinamas e f e k t u; jis išreiškiamas sandauga Ampere (= Coulomb'as per sekundą) × volt.:

amperų skaičius × voltų skaičiaus = efektui (joule'ais per sek. = Watt'as).

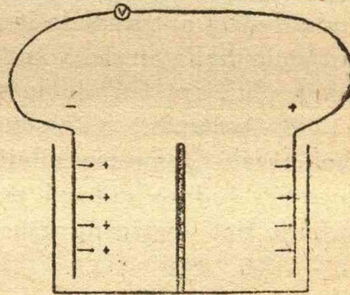
Energijos ar darbo vienetas yra ergas, kuris vartojamas fizikoje. Kadangi jis yra permažas dydis, tai buvo įvestas J o u l e 'i s (= 10 000 000 Ergų) ir k i l o j o u l e'i s (1000 Joule'ių). Efekto vienetas yra vatas (Watt'as) (= 10 000 000 ergų, arba vienas Joule'is, per sek. (arba kilovatas (1000 vatų). Arklio jėga lygi 736 vatams. Vienam chlorovandenilio rūgšties molekuliniam svoriui (36,5 gr.) elektroliziniu būdu suskaidyti reikia 96.540 kulonų (233 pusl.) ir 1,41 volto elektrovaros jėgos (E. V. J., 234 pusl.). Tad reikalinga šiam darbui atlikti elektros energija yra 96.540 × 1,41 = 136,121 džioulių.

Vyksmai, vykstą ant metalų elektrodų. Elektros energijai gauti galima naudotis įvairiausiomis chemiškų procesų rūšimis. Čia beveik išimtinai nagrinėsime tas reakcijas, kuriose vienas elementas, ypač metalas, išstumia kitą iš jo junginio. Pagal savybę, kuria vienas metalas išstumia kitą iš druskų tirpinių, galima sutvarkyti tokia eilė (268 pusl.):

Mg—Zn—Cd—Fe—Sn—Pb—H—Cu—Hg—Ag—Pt—Au.

Šios eilės reikšmę jau esame pažinę. Pav., varis išstumia gyvsidabrį, sidabrą, platiną ir auksą, iš atitinkamų druskų bet druskų tirpiniuose tų elementų, kurie įtempimo eilėj stovi prieš varį, jis visiškai indiferentiškas. Antra vertus, varis nusodinamas visų elementų, kurie eilėje stovi prieš varį, o po jo stovį elementai vario druskų tirpinių neveikia.

Kaip reikia sutvarkyti chemiškas vyksmas, kad jam vykstant atsipalaiduotų energija elektros energijos pavidalu? Mes turime s u k l i u d y t i b e t a r p i š k a i t a r p u s a v y r e a g u o j a n č i o m s m e d ž i a g o m s m a i š y t i s; tada chemiški pakitimai vyksta taip, kad ant elektrodų elektra pereina iš tirpinių. Elementų induose vienas tirpinys apgaubia vieną polių, o kitas tirpinys kitą polių, ir abu tirpiniu yra vienas nuo kito atskirtu akyta sienele. Aparatas yra schemiškai atvaizduotas 105-me pieš.


105 pieš.

Imsime pavyzdžiui vieno metalo — vario — išstūmimą kitu — cinku. Kairysis polius yra metalinis cinkas, o tirpinys iš dešinės akytos sienelės pusės turi vario sulfatą. Dešinės pusės polius turi būti betkoks elektros laidininkas, o tirpinys iš kairės sienelės pusės taip pat turi būti laidininkas. Tam tikslui galima paimti betkoks tirpinys, kuris nereaguoja į š a l i a e s a n č i a s m e d ž i a g a s; nes kitu atveju dalis medžiagų, dėl kurių tarpusavio veikimo susidaro elektros srovės, būtų suvartota pašalinės reakcijos, kuri išskirtų šilimos. Paprastai imamas cinko sulfatas arba druskos tirpinys betkokio metalo, kuris įtempimo eilėj stovi prieš cinką. Antruoju elektrodu galima imti varis arba betkoks kitas metalas, stovįs įtempimo eilėj po vario. Akyta sienelė sukliudo skysčiui susimaišyti, o elektra

apkrautieji jonai gali pro ją praeiti. Žinoma, vietoj cinko — vario galima ir kitos metalų poros vartoti elemente. Paprastai cinkas ar kitas jį atitinkąs elektrodas dedamas kartu su elektrą praleidžiančiu skysčiu į akytą molio cilinderį, ir jis apgaubiamas cilindriškai išlenktu kitu elektrodu, esančiu atitinkamame tirpiny. Tada pastebimi šitokie reiškiniai:

1. Cinko elektrodas siunčia į tirpinį teigiamai apkrautas cinko daleles, ir dėl to pats tampa neigiamai apkrautas. Ant kito elektrodo išsikrauna teigiamieji vario jonai ir vario metalas išsiskiria; to dėliai vario elektrodas teigiamai apkrautas. Srovė teka viela nuo + į —, ir judančių teigiamųjų jonų pernešama skysčiu nuo — į +. Neigiamieji jonai juda skysčiu priešinga kryptimi nuo + poliaus į — polių ir tokiu būdu kiekvienoje skysčio dalyje palaiko elektros neitralumą. Cinko polius yra neigiamasis (nekilmingas) elektrodas (anodas), o vario polius yra teigiamasis (kilmingesnis) elektrodas (katodas). Srovė teka tol, kol visas varis nusėda arba visas cinkas ištirpsta.

2. Potencijalų skirtumas (E. V. J.) nepareina nuo elektrodų dydžio ar pavidalo ir nuo skysčių kiekio. Bet jam turi gana žymią įtaką tirpinių koncentracijos kitėjimas. E. V. J. ypač didėja, didėjant Cu'' jonų koncentracijai.

3. Aplamai, elektrovaros jėga juo didesnė, juo daugiau abu metalu įtempimo eilėj nutolsta vienas nuo antro. Cinkas su variu sudaro didesnį potencijalų skirtumą negu cinkas su kadmiu, bet—mažesnį negu cinkas su sidabru.Zn—Cd, Cd—Cu, Cu — Ag potencijalų skirtumų suma tiksliai lygi Zn — Ag patencijalų skirtumui, jei tik imami lygios jonų koncentracijos tirpiniai.

4. Pasireiškiąs elektros kiekis pareina nuo skaičiaus ekvivalentų, kurie ant vieno elektrodo ištirpinami, o ant kito nusodinami. Srovės jėga (t. y. elektros kiekis, pereinąs per laiko vienetą kiekvienu srovės grandinės skerspjūviu) pareina nuo to, kokio didumo elektrodo paviršiai, ant kurių vyksta srovę gaminą chemiški pakitimai. Vienas cinko gramekvivalentas (= 32,7 gr.), pereidamas į jonų stovį, sujudina 96540 kulonų (cuolombų) ir nusodina vieną vario gramekvivalentą = (31,8 gr.). Pakitimui įvykdyti per 30 min. (= 1800 sek.), srovės jėga turėtų būti 96540 : 1800 = 53,6 amperų.

Atskirų metalų potencijalų skirtumas. Esame nustatę, kad kiekvienas įtempimo eilės metalas išstumia po jo stovin-

čius metalus iš jų tirpinių, ir pats ištirpsta, Bet šis faktas galima dar ir kiek kitaip išreikšti. Mes galime pasakyti, kad metalai siunčia į tirpinį savo daleles jonų pavidalu su tam tikru spaudimu ar su tam tikru įtempimu. Šis spaudimas, matyt, didžiausias magniui, o mažiausias — auksui. Antra vertus sekdami vykstančius ant teigiamojo poliaus vyksmus, kur išskiriami metalai, čia galime jonams priskirti savybę su tam tikru, priešingai nukreiptu, neigiamu spaudimu nustoti jonų būvio. Šis neigiamasai spaudimas didžiausias auksui, o mažiausias magniui. Ar galime šiuos spaudimo dydžius išreikšti skaičiais? Mes žinome, kad kiekvienas elementas turi tam tikrą elektrovaros jėgą, kuri yra ant abiejų elektrodų esančių elektros spaudimo dydžių skirtumas. Nustatyta, kad šis dydis iš esmės yra abiejų potencijalų skirtumų suma, nusistatanti, tarp elektrodo ir skysčio, į kurį jie įmerkti. Šie vadinamieji elektrodo potencijalai yra elektros spaudimo dydžių išreiškimas skaičiais.

Kadangi elektrodų potencijalai pareina nuo metalų jonų koncentracijos tirpiniuose, tai ši turi būti žinoma. Normalus potencijalas tarp metalų ir tirpinio yra tas potencijalas, kurį sudaro kiekvienas įtempimo eilės metalas su betkokios savo druskų tirpiniu, esant normaliai metalų jonų koncentracijai.

Ši lentelė rodo dydžius, rastus šiuo būdu. Šalia metalų (įskaitant vandenilį) stovį skaičiai reiškia potencijalų skirtumus. Ženklas prieš skaičių rodo tirpinio, įgavusio elektros krovinį, rūšį.

Normalių katijonų tirpinių potencijalų skirtumai voltais.

K	(+2.9)	Ni	—0.04
Na	(+2.54)	Sn ($Sn^{\cdot\cdot}$)	—0.08?
Ba	(+2.54)	Pb	—0.13
Sr	(+2.59)	H	—0.28
Ca	(+2.28)	Cu ($Cu^{\cdot\cdot}$)	—0.61
Mg	+1.21	As	—0.62?
Al	+1.00	Bi	—0.67?
Mn	+0.80	Sb	—0.74?
Zn	+0.49	Hg ($Hg^{\cdot}$)	—1.03
Cd	+0.14	Ag	—1.05
Fe ($Fe^{\cdot\cdot}$)	+0.06	Pd	—1.07?
Tl	+0.04	Pt	—1.14?
Co	—0.04	Au	—1.35?

Keletas pavyzdžių geriau paaiškins šios lentelės prasmę. Šalia magnio stovi dydis + 1,21. Vadinasi, kai metalinis mag-

nis įmerkiamas į magnio druskos tirpinį, turintį normalią Mg'' jonų koncentraciją, tai tirpinys teigiamai apkraujamas (metalais neigiamai), potencijalų skirtumas tarp metalo ir tirpinio lygus 1,21 voltų. Įmerkus cinką, tirpinys irgi teigiamai apkraujamas, bet čia potencijalų skirtumas mažesnis. Varis suteikia tirpiniui neigiamą krovinį, o pats metalas teigiamas. Tas pat galima pasakyti ir apie sidabrą, bet tirpinys čia neigiamesnis, negu vartojant varį. Kobaltas stovi arti ribos (ežios) + ir —; normalus kobalto jono tirpinys apkrautas silpnai neigiamai.

Vandenilio elektrodui naudojama prisotinta vandeniliu paladžio plokštelė. Potencijalų dydžių metalams, kurie lengvai suskaido vandenį, negalima nustatyti tiesioginiu stebėjimu. Skaičiai skliaustuose išskaičiuoti iš jonizacijos šilimos kiekių ir rodo tik atitinkamų šių elementų potencijalų skirtumų tvarką. Klaustukas reiškia, kad duotasis dydis nevisai tikras.

Remdamiesi šiais buviniais (faktais, arba tikrybėmis), galime hipotezą (spėjinį) apie metalų tirpimo spaudimą skleisti toliau. Tai pirmasis yra padaręs N e r n s t'a s.

Kiekvienas metalas turi tam tikrą tirpimo spaudimą (arba tirpimo tensiją), dėl kurio jis tirpsta. Čia jis, žinoma, įgauna jonų lytį (formą)[1], nes kitaip jis netirptų.

Šio tirpinio spaudimo dydis smarkiai mažėja nuo magnio iki aukso. Jei tirpiny jau yra šio metalo jonų, tai jie stengiasi atiduoti savo elektros krovinius (įlydžius) su tam tikru priešingai nukreiptu spaudimu ir nusėsti ant metalo. Šiedvi jėgi veikia viena prieš antrą, lygiai kaip paprastame tirpimo vyksme (94 pusl.) tirpimo spaudimas ir osmotinis spaudimas vienas antram priešingi. Jei jonų stengimasis išsiskirti didesnis, tai ant elektrodo nusėda truputys metalo, ir tokiu būdu tirpinys įgauna neigiamą krovinį (įlydį), elektrodas — teigiamą. Taip elgiasi metalai nuo aukso iki kobalto. Jei, priešingai, tirpimo spaudimas didesnis, tai tirpinys įgauna truputį teigiamųjų jonų ir to dėliai apsikrauna teigiamai. Tai liečia metalus nuo kalio iki talio.

[1] Reikia įsivaizduoti, kad elementas, būdamas jonų būklėje, yra alotropinė jo modifikacija (Ostwald'as), turinti kitą laisvosios energijos kiekį. Laisvoji metalų jonų energija kartais didesnė (nuo kobalto iki aukso), o kartais — mažesnė (nuo kalio iki talio) negu laisvųjų elementų.

Matas „jonų stengimuisi" išsiskirti iš tirpinio yra osmotinis metalų jonų spaudimas; nes, jei turime koncentruotą tirpinį, vadinasi, kurio osmotinis spaudimas didesnis, tai tirpinys elektrodų atžvilgiu pasidaro mažiau teigiamas arba stipriau neigiamas. Kobalto ir arti jo stovinčių metalų tirpimo spaudimui kaip tik lygus osmotinis normalaus atitinkamų metalų jonų tirpinio spaudimas. Šis spaudimas vienavalenčiui metalui yra 22,4 atmosferų (202 pusl.), o dvivalenčiui — 11,2 atmosferų. Aukščiau kobalto stovinčių metalų tirpimo spaudimai turi vis didesnius dydžius, o po kobalto (dešinėj lentelės pusėj) esą metalai turi vis mažesnius tirpimo spaudimus. Osmotinio spaudimo pakitėjimu sužadintas veikimas nepareina nuo atskirų metalų, o pareina vien nuo valentingumo. Kai metalo jonų koncentracija pasidaro 10N, tai iš skysčio potencijalo (žiūr. lentelę) reikia atimti 0,058 volto, jei metalas vienavalentis. Jei jis n - valentis, tai reikia atimti $\frac{0{,}058}{n}$. Turint reikalo su 0,1N tirpiniu, reikia pridėti $\frac{0{,}058}{n}$ volto, o su — 0,01N tirpiniu, reikia pridėti $2 \times \frac{0{,}058}{n}$. Cinko elektrodas decinormaliame cinko jonų tirpiny sudaro potencijalą apytikriai iš $+ 0{,}49 + \frac{0{,}058}{2} = 0{,}052$ volto; sidabro gi elektrodas decinormaliame sidabro jonų tirpiny sudaro potencijalą iš $- 1{,}05 + (2 \times 0{,}058) = - 0{,}93$ volto. Apskritai, jei raide c pažymėsime ekvivalentinę metalo jonų koncentraciją skystyje, πc — skysčio potencijalą, π_N — potencijalą skysčio, kuriame metalo jonų koncentracija yra N, tai gausime

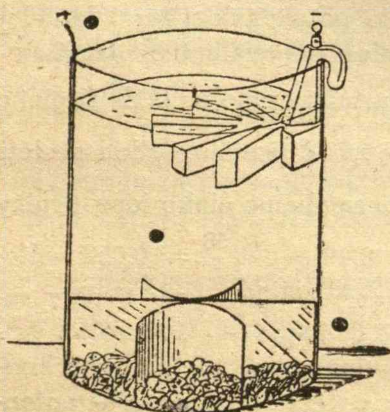
$$\pi_c = \pi_N + \frac{0.058}{n} \log \frac{1}{c}.$$

Pritaikinimas elementams. Jei mes dabar sudarysime elementą (bateriją) iš dviejų polių ir **dviejų** metalų jonų rūšių, tai galime iš anksto pasakyti, **koks bus šių dviejų polių potencijalų** skirtumas. Mes galime įsivaizduoti, kad anodinis ir katodinis procesai veikia vienas prieš kitą. Kiekvienas metalas stengiasi siųsti į tirpinį jonus ir gaminti teigiamą srovę skystyje ir neigiamą — vieloje. Jei abu tirpiniu yra normaliu arba, apskritai, lygios ekvivalentinės koncentracijos, tai susidariusios srovės

didumas ir kryptis nustatomi abiejų metalų tirpimo spaudimų **skirtumu.** Taip antai, gaunami dydžiai šioms metalų poroms:

$Zn - Cd^{\cdot\cdot} + 0{,}49 - (+0{,}14) = +0{,}35$ cinkas neig. elektrodas
$Cd - Cu^{\cdot\cdot} + 0{,}14 - (-0{,}61) = +0{,}75$ kadmis neig. elektrodas
$Zn - Cu^{\cdot\cdot} + 0{,}49 - (-0{,}61) = +1{,}1$ cinkas neig. elektrodas

Daniel'io elementas (106 pieš.) yra šių trijų kombinacijų paskutinė. Vario polius yra ant indo dugno, o cinko polius — viršuj. Indas pripildomas praskiesto valgomosios druskos tirpinio, ir į jį įdedama vario sulfato krištolų ($CuSO_4 . 5H_2O$), kurie sudaro ant dugno prisotintą tirpinį. Jei tirpinys nesuplakamas, tai akyta sienelė (diafragma) nereikalinga. Kai elementas neveikia, vario sulfatas difunduoja į viršų. Bet, kai tik elementas pradeda veikti, difuzija sustoja dėl vario jonų judėjimo nuo cinko į teigiamąjį polių. Daniel'io elemento elektrovaros jėga truputį didesnė kaip 1 voltas, ir jos dydis sutampa su dydžiu, išskaičiuotu iš abiejų polių potencijalų skirtumų (žiūrėk aukšč.).



106 pieš.

Elementas Zn — H˙ (0,77 volto) galima taip pat įtaisyti be diafragmos, jei tik cinkas amalgamavimu apsaugomas nuo rūgšties. Tačiau, elektrovaros jėga čia nėra pastovi, nes katodu vartojama platinos plokštelė apsitraukia vandenilio burbulais, ir to dėliai stipriai auga vidinis elemento pasipriešinimas. Poliarizacija (234 pusl.) taip pat sumažina elektrovaros jėgą. Šios kliūtys pašalinamos, aprūpinus teigiamąjį polių oksiduojančia medžiaga, kuri vandenilį oksiduoja į vandenį. **Bunzeno elemento** teigiamasis polius susideda iš anglio, esančio koncentruotoj azoto rūgšty. **Bichromato elemente** anglis yra chromo rūgštyje. Šių elementų elektrovaros jėga siekia 1,9 voltų. **Leclanche's elemente** teigiamasis polius susideda iš anglio su mangano dioksido mišiniu, o elektrolitas yra amonio chlorido tirpinys, iš kurio cinkas išstumia vandenilį. Kietasis mangano dioksidas

lėtai oksiduoja vandenį, ir elementas poliarizuojasi jau po trumpo laiko. Šio elemento E. V. J. yra 1,48 voltų. Sausieji elementai yra panašios sudėties, tik jie turi akytą kietą medžiagą, kuri palaiko elektrolitą savo kapiliaruose (kapiliarumu).

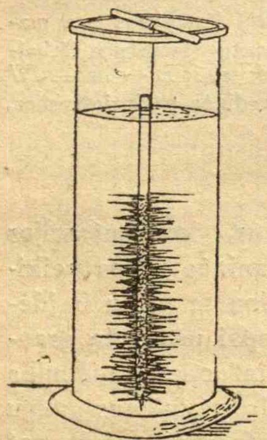
Taigi, elementas yra prietaisas chemiškajai energijai betarpiškai paversti elektros energija, panašiai, kaip garų mašina paverčia chemiškąją energiją (tiesa, per keletą stadijų) mechaniškąją energiją. Einant mūsų hipoteza, elementas veikia dėl abiejų elektrodų potencijalų skirtumų.

Kai elementas gamina srovę, tai **klemų (bornų) įtempimas** yra mažesnis už išskaičiuotąją elemento E. V. J. Klemų (bornų) įtempimas išskaičiuojamas iš elemento elektrovaros jėgos: $E = (W + w)\, i$; $E - iw = iW = E'$ (klemų įtempimas). W yra išorinis srovės grandinės pasipriešinimas, w — vidujinis elemento pasipriešinimas.

Tolimesni pritaikinimai: metalų poros, koncentracijos elementai. Dabar mes galime suprasti galvaninės poros veikimą (52 pusl.). Cinkas, susiliesdamas su platina ar variu ir įdėtas į druskos rūgštį, praktiškai sudaro trumpai uždarytą grandinę; bandymai rodo, kad dėl kažkokios priežasties vandenilis atskiriamas lengviau nuo platinos arba vario paviršiaus negu nuo cinko paviršiaus. Ir galvanizuota geležis sudaro taip pat porą. Cinkas mažiau kilmingas metalas, ir, veikiant praskiestai anglio rūgščiai, jis pereina į jonų stovį ir pagamina karbonatą. Geležis kilmingesnis (teigiamas) elektrodas, ir neveikiama. Antra vertus, aptraukta alavu (a l a v u o t a) geležis labai greitai rūdija. Čia geležis yra anodas ir oksiduojasi, o alavas — katodas. Iš geležies iš pradžių susidaro geležies (2) karbonatas, kuris pamažėl oksiduojasi ir sudaro rūdis; tačiau, geležis rūdija ir be angliarūgštės.

Dvi betkokios metalo plokštelės, kartu įmerktos į to paties metalo druskos tirpinį — pav., du alavo gabalai į normalų alavo (2) chlorido tirpinį — nerodo potencijalų skirtumo, ir sujungus jas viela, srovė neteka. Duotuoju atveju abiejų polių potencijalai priešingai lygūs; $-0{,}07 - (-0{,}07) = 0$. Bet, kai tirpinys aplink vieną polių praskiestas iki N/10 koncentracijos, tai šio poliaus potencijalas lygus maždaug $-0{,}07 + 0{,}058/2 = -0{,}04$ volto, tada susidaro srovė, Teigiamoji srovė teka nuo po-

liaus stipresniajame tirpiny viela į polių praskiestajame tirpiny ir nuo čia skysčiu. Tokiu būdu, ant neigiamojo poliaus ištirpsta alavas, ir tirpinio koncentracija didėja. Ant teigiamojo gi poliaus išsiskiria ilgomis adatomis alavas, ir to dėliai čia tirpinio koncentracija mažėja. 107 pieš. šią paprasčiausio įrengimo grandinę atvaizduoja. Koncentruotasis sunkesnis tirpinys yra ant indo dugno, o alavo stiebas, einąs per abu sluogsniu, sudaro abu poliu ir juodu sujungia. Chloro jonai juda kryptimi, priešinga alavo jonų judėjimui, t. y. nuo koncentruotojo tirpinio į praskiestąjį. Kai tik koncentracijos skirtumai išsilygina, srovė sustoja. Šios rūšies grandinė vadinama **koncentracijos elementu.**


107 pieš.

Koncentracijos elementas mums įrodo, kad metalų tvarka įtempimo eilėje nustatoma ne vienu metalu, bet ir tirpinio koncentracija. Todėl, metalų tvarka įtempimo eilėj galima keisti.. Pobūdingą to pavyzdį esame matę viename pirmesniųjų skyrių. Apskritai, cinkas išstumia varį iš vario druskų tirpinių. Tačiau, tirpiny, turinčiame varį pavidalu vario (1) cijano jono $Cu(CN)'_2$, vario jonų koncentracija yra tiek maža, kad tvarka kaip tik apsiverčia: varis išstumia cinką iš kompleksinio junginio $K_2Zn(SN)_4$ tirpinio.

Koncentracijos elementais taip pat matuojama **sunkiai tirpstančių druskų tirpumas,** pavyzdžiui, kad ir sidabro chlorido. Jei vienas polius įmerkiamas į prisotintą sidabro chlorido tirpinį, o antrasis polius — į normalų sidabro jonų tirpinį (pav. sidabro nitrato tirpinį), tai gaunamas didelis E. V. J. koncentracijos elementas. Iš elemento elektrovaros jėgos galima lengvai išskaičiuoti, kaip santykiuoja sidabro jonų koncentracija aplink abu poliu, ir iš to nustatoma sidabro chlorido tirpinio koncentracija.

Elektrolizas. Skilimo potencijalai. Įsivaizdinkim elementą tokios sudėties: alavo stiebas, įdėtas į betkokį elektrolitą, sudaro vieną elektrodą, platinos plokštelė, įmerkta į chloro vandenį — antrą; abu elektrodu atskirti vienas nuo antro diafragma. Chloro vandeny turi būti ištirpintas betkoks indiferentiš-

kas elektrolitas, nes chloro vanduo vienas menkai praleidžia srovę. Alavas siunčia į tirpinį jonus, o pats apsikrauna neigiamai. Prie kito poliaus chloras įgauna jonų lytį ir apkrauna platiną teigiamai. Sujungus abu poliu viela, tekės žymi E. V. J. srovė nuo platinos į alavą. Taigi, alavo (2) chlorido susidarymas čia išnaudojamas elektrovaros jėgai gauti.

Priminsime, kad elektrolizuojant atsipalaiduojančios ant elektrodų medžiagos sukelia priešingą srovę, vadinamą **poliarizacijos srove**, kuri turi būti nugalėta elektrolizuojančios srovės. Tikką aprašytas elementas susidaro elektrolizuojant alavo chloridą; elektrolizui reikalingos srovės elektrovaros jėga sumažėja poliarizacijos srovės elektrovaros jėga. Potencijalas, kuris reikalingas elektrolitui suskaidyti, vadinamas **skilimo potencijalu**; jis skaičiais lygus atitinkamo elemento E. V. J., bet su priešingu ženklu. Skilimo potencijalas susideda iš abiejų polių potencijalų dydžių, panašiai, kaip ir elementas. Taigi, jei žinome atskirus anijonų potencijalus, tai galime lengvai išskaičiuoti reikalingą betkokios druskos elektrolizui elektrovaros jėgą. Štai kaikurie dydžiai:

Normalieji anijonų potencijalai (voltais):

J	—0.80	OH	—1.96
Br	—1.27	SO_4	—2.2
O	—1.36	HSO_4	—2.9
Cl	—1.69		

Išskaičiuojama taip pat, kaip ir elementuose, Alavo chloridas E. V. J. yra — 0,08 — (— 1,69) = 1,61 voltų, ir mažiausiai tokia E. V. J. reikalinga alavo chlorido elektrolizui. Chloro vandenilio rūgščiai elektrolizuoti reikalinga E. V. J. mažiausia — 0,28 — (— 1,69) = 1,41 voltų, o cinko sulfatui 0,49 — (— —2,2) =2,69 voltų.

Deguonies rūgštys, pav. sieros rūgštis, jau pradeda šiek tiek skaidytis, esant 1,08 volto, nors iš tikrųjų turi skaidytis, esant augštesniems potencijalams; tai turbūt pareina nuo to, kad platinos paviršius, esant tokiam potencijalui, oksiduojasi. Vandens skilimas reikalautų E. V. J. 1,22 voltų. Bet, suteikus

1,22 voltų, nevyksta joks skilimo vyksmas, vadinas, tiesioginio OH' arba O'' jonų perėjimo į dujų pavidalo deguonį visiškai dar nėra. Žymiai skyla vanduo, esant 1,68 voltų, ir, teikiant dar didesnę elektrovaros jėgą, skilimas vis didėja. Taigi, kiekvienu atveju turime spėti, kad pirminis vandens skilimas, t. y. tiesioginis OH' arba O'' jonų perėjimas į deguonies dujas nevyksta. Deguonis greičiau susidaro interdemiškai tarpiniam produktui pasigaminant iš OH' jonų, kuris susidaręs greit nyksta (H_2O_2), arba iškrautiems (išlydytiems) deguonies anijonams veikiant H_2O. Nors pirminis O_2 išskyrimas iš OH' arba O'' jonų nėra galimas, tačiau pirminis H_2 išskyrimas — galimas. Tačiau, natrio chloridą elektrolizuojant, negalima priimti, kad išsiskyręs vandenilis (H_2) yra pirminis, nes vandenilis išsiskiria jau pirmiau, prieš pasiekiant natrio ir chloro krovinio (išlydžio) potencijalą, t. y. 4,23 volto. Chemiškas halogenų elgimasis atitinka jų potencijalų tvarką; bromas išstumia jodą, o chloras išstumią bromą ir jodą (268 pusl.). Chloras išstumia iš vandens deguonies vos tepastebimą kiekį, nes koncentracija O'' jonų (kurie susidaro antriniu keliu iš OH' jonų) labai maža. Atsipalaiduojąs saulės šviesoje deguonis susidaro, hipochloritinei rūgščiai besiskaidant (184 pusl.). Floras gi, kurio potencijalas mažesnis už OH' jonų potencijalą, lengvai išstumia deguonį iškraudamas šiuos jonus.

Elektrolizuojant mišinį vidutiniška srovė, iš pradžių atsipalaiduoja katijonai ir anijonai su mažiausiais skilimo potencijalais. Taip antai, sdabras (— 1,05) išskiriamas pirma vario (— 0,6). Vario rafinacijoj šia savybe naudojamasi variui atskirti nuo mažiau kilmingų metalų.

Energijos veiksniai, arba faktoriai. Mes esame matę, kad elektros energija yra sandauga dviejų veiksnių, būtent elektrovaros jėgos ir elektros kiekio, ir kad medžiagos kiekis, pasiduodąs chemiškojo pakitimo įtakai, proporcingas vien tik antrajam veiksniui. Antra vertus, vyksmo galimumą nustato pirmojo veiksnio dydis, nes vyksmas gali tik tada vykti, kai E. V. J. pasiekia tam tikrą mažiausią (minimalinį) dydį. Panašiai galime išreikšti ir kitas energijos rūšis, būtent **intensingumo ir talpumo** veiksnių sandauga. Nuo intensingumo veiksnio pareina, ar energija gali būti pernešama arba paverčiama, ar ne. Šilimos

energija teka tik nuo augštesnės temperatūros kūnų į žemesnės temperatūros kūnus ir šilima gali atlikti darbą tik tada, kai šilimos šaltinis turi augštesnę **temperatūrą** negu aplinkuma. Vandens darbo intensingumas pareina nuo **spaudimo** skirtumo tarp dviejų vandens rezervuarų. Atitinkamas elektros energijos veiksnys yra E. V. J.

Chemiškoji energija taip pat yra dviejų veiksnių sandauga. Talpumo veiksnys čia proporcingas medžiagos kiekiui arba, kitaip sakant, chemiškųjų ekvivalentų skaičiui. Antrasis veiksnys yra **chemiškasis potencijalas.** Šią sąvoką jau esame dažnai nesąmoningai vartoję. Žinome, kad chloras išstumia bromą; tad jis turi augštesnį chemišką energijos potencijalą. Magnis redukuoja putnagą ir tuo skiriasi nuo vandenilio; vadinasi, magnis yra stipresnė redukcijos priemonė. Hipochloritinė rūgštis oksiduoja indigą, o laisvasis deguonis to nedaro; tad ji yra stipresnė oksidacijos priemonė. Šie chemiškojo „aktingumo", arba giminingumo, skirtumai yra chemiškojo potencijalo skirtumai. Bet dabartiniu laiku mokslo šis veiksnys kiekybiškai dar nevisiškai nustatytas.

Chemiškosios energijos talpumo veiksnys proporcingas skaičiui ekvivalentinių svorių, pasiduodančių pakitimui; bet tas pats tinka elektros energijos talpumo veiksniui (Faraday'aus dėsnis). Iš to išeina, kad tam pačiam medžiagos pakitimui chemišku ir elektros būdu chemiškos energijos intensingumo veiksnys (chemiškasis potencijalas) proporcingas elektros energijos intensingumo veiksniui (E. V. J.). Todėl, elektros potencijalų skirtumai yra matas chemiškajam giminingumui. Potencijalų skirtumai yra skaičiai, kuriais išreiškiame chemiškąjį vyksmo aktingumą arba darbo intensingumą.

Jau pirma esame matę, kad **šilimos kiekis** yra apytikris matas laisvajai chemiškojo vyksmo energijai; panašiai galime įvairiais metodais išreikšti skaičiais rūgščių ir bazių aktingumus. Pusiausvyros konstanta yra matas reliatyviam dviejų priešingomis kryptimis vykstančių vyksmų aktingumui (172 pusl.). Nustatę vyksmo E. V. J., galime tiksliai palyginti oksiduojamąją arba redukuojamąją vyksmo jėgą.

Pratimai:

1. Kokio didumo yra E. V. J. kiekvieno šių galvaninių ele-

mentų, jei metalų jonai turi normalią koncentraciją; Mn—$Cu^{\cdot\cdot}$, Cd — $Pb^{\cdot\cdot}$?

2. Kokia bus E. V. J. koncentracijos elemento, turinčio švino elektrodus, ir kuriame švino jonų koncentracija šimtą kartų didesnė aplink vieną polių negu aplink antrą?

3. Koks yra mangano chlorido ir bromo vandenilio tirpinių išsikrovimo potencijalas, esant normaliai jonų koncentracijai?

4. Kiek aliuminio turi elemente ištirpti per valandą, kad susidarytų penkių amperų srovė? Kokia bus srovės E. V. J., jei aplink katodą yra betkokia normalios vandenilio jonų koncentracijos rūgštis, o aplink anodą tirpinys, turįs normalią aliuminio jonų koncentraciją? Kaip pasikeis šioji E. V. J., jei aliuminio jonų koncentracija bus tik centinormali?

XXXVIII skyrius.

Aliuminis ir žemės metalai.

Perijodinės sistėmos ketvirtoji statmenoji (vertikalinė) eilė arba III grupė, (nes kilmingųjų dujų grupė pažymima nuline grupe), turi borą ir aliuminį drauge su kaikuriais retai užtinkamais elementais. Prie šios grupės priklauso: boras (B, atom. sv. 10,9), aliuminis (Al. atom. sv. 27,1), galis (Ga, atom. sv. 69,9), indis (In. atom. sv. 114,8), talis (Tl, atom. sv. 204), kurie užima dešinę eilės pusę; kairėj pusėj yra skandis, itris, lantanas, o prie jo dar visa eilė elementų, sustatytų į vadinamųjų „retų žemių" grupę.

Ši visa bemaž 17-kos retų žemių grupė, nuo lantano (atom. sv. 139) iki iterbio (atom. sv. 173,5) perijodinėj sistėmoj užima savotišką padėtį, nes, neužpildydama didelio perijodo, ji sudaro palaipsniui perėjimą beveik per 40 atominių svorių vienetų trečioj ir ketvirtoj grupėj (ceris ir t. t.), pasilikdama nuo trivalenčio lantano iki trivalenčio iterbio.

Pagal jų labai artimą chemišką giminingumą, skandis, itris ir retosios žemės bus svarstomi paskiau, kartu su arti jų stovinčiu toriu.

Galis, indis ir talis, stovį greta aliuminio, sudaro bazinio pobūdžio hidroksidus $Ga(OH)_3$,$In(OH)_3$ ir TiO, OH, tačiau stiprių bazių atžvilgiu jie elgiasi, kaip rūgštys.

Galio ir indžio šiek tiek užeinama kaikuriuose cinko apgavikuose sulfidų pavidalais.

Galį surado 1875 m. Lecoq de Boisbaudrau'as. Jis sudaro chloridą $GaCl_3$ (vir. tašk. 210°) ir chloridą $GaCl_2$ (vir. tašk. 535°). Labai lakiu chloridu naudojamasi galiui izoliuoti.

Indį surado 1863 m. Reic'as ir Richter'is Frebergo cinko blizguty. Jis pasižymi mėlyna spektro linija, apie kurią primena jo vardas. Jo sulfidas In_2S_3 raudonas, žinomas yra taip pat sulfidas In_2S_4. Indis sudaro chloridą $InCl_3$ ir chloridą $InCl_2$.

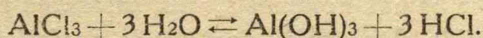
Talio yra maži kiekiai daugely piritų ir blizgučių ir renkasi švino kamerų dumble. Jis buvo surastas K r u k s o (C r o o k e s'o) spektroskopo pagalba seleningose dulkėse sieros rūgšties dirbtuvėj. Talis gavo savo pavadinimą nuo ryškiai žalios jo spektro linijos (graik. θαλλός —žalia šaka). Talis talio (3) druskose trivalentis, o talio (1) druskose vienavalentis. Talio (3) druskose talis primena aliuminį: šios eilės druskos daugiau ar mažiau hidrolizuojamos vandens. Talio (1) junginiai labai panašūs į natrį ir sidabrą. Talio (1) hidroksidas (TlOH) yra bespalvė, tirpstanti, stipri bazė, talio (3) hidroksidas TlO(OH) yra rusvi milteliai, jo oksidas juodas.

Apdirbant talingus cinko blizgučius į litoponą, nusėda talis kaip pašalinis produktas. Techniškai jis ir iki šiol dar nėra pritaikintas. Talis nuodingas. Talio (1) sulfatas izomorfiškas su kalio sulfatu ir sudaro alūną. Talio (3) sulfatas sudaro alūną, kaip ir aliuminio sulfatas, taip, kad galima pagaminti talio (3) — talio (1) alūnas. ki

Aliuminis Al.

Chemiškieji elemento pažymiai. Aliuminis yra išimtinai trivalentis elementas. Jo hidroksidas, panašiai kaip cinko hidroksidas (552 pusl.), yra silpnai rūgštinis ir silpnai bazinis; todėliai šis metalas sudaro dvi junginių eiles tipo $Na_3 . AlO_3$ ir $Al_2 (SO_4)_3$. Abiejų eilių junginiai, iš dalies, hidrolizuojami vandens, ypač tie, kuriuose aliuminis pasireiškia kaip rūgštis. Trivalenčių metalų hidroksidai $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ silpniau baziniai negu dvivalenčių metalų hidroksidai $Zn(OH)_2$,$Cd(OH)_2$,$Fe(OH)_2$, $Mn(OH)_2$. Šia savybe naudojamasi analize abiem grupėm atskirti. Jei jų chloridų tirpinys suplakamas su nusodintu bario

karbonatu, tai dėl trivalenčių metalų $Al^{\cdots}$ $C_1^{\cdots}$ ir $Fe^{\cdots}$ susidaro druskos rūgštis, kuri neitralizuojama bario karbonatu, ir hidrolizas eina toliau:



$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3HCl.$$

Šiuo būdu pasiseka hidroksidai $Al(OH)_3$,$Cr(OH)_3$ ir $Fe(OH_3)$ visiškai nusodinti, o chloridai lieka tirpiny. Aliuminio kompleksiniuose anijonuose ar katijonuose nebūna ir yra persilpna bazė sudaryti druskoms su silpnomis rūgštimis.

Aliuminis gamtoje. Aliuminis junginių pavidalu yra labai paplitęs gamtoje; jį prašoka šiuo atžvilgiu tik deguonis ir silicis. Laukų špatai (pav. $KAlSi_3O_8$), žėrutis (pav. $KAlSiO_4$) ir kaolinas [molis $H_2Al_2(SiO_4)_2 . H_2O$] yra žinomiausi mineralai, kuriuose užtinkama aliuminio. Granitas, kurio randama metamorfiškose uolienose, susideda ypač iš kalcio aliuminio ortofosfato $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$. Mėlynas brangusis akmenėlis (biruza) yra hidratinis fosfatas $Al_2(OH)_2PO_4 . H_2O$, o kriolitas — dvigubas floridas $3NaF . AlF_3$. Įvairios oksido ir hidroksido rūšys (žiūrėk žemiau) taip pat yra gana paplitę mineralai.

Gaminimas ir fiziškosios savybės. Dabartiniu laiku metalo gaunama labai daug, elektrolizuojant ištirpintą lydytame kriolite oksidą (Al_2O_3). Elektrolizas atliekamas dideliuos induos, kurių kampiniai išklojimai sudaro katodus. Anodais yra anglio lazdelės, ant kurių išsiskiria deguonis ir oksiduoja anglį į anglio oksidą. Metalas susirenka ant dugno ir tarpais pašalinamas, o į indą įleidžiama daugiau oksido. Kad mineralas būtų išlydytas ir vyktų elektrolizas, pakanka 5 amperų srovės tankumo į cm^2 katodo paviršiaus, elektrovaros jėgai esant 5—6 voltų.

Wöhler'is (1823 m.) pirmasis yra pagaminęs aliuminio metalą, redukuodamas bevandenio aliuminio chloridą natrio metalu. St. Claire-Doville'is, Napoleonui III pasiūlius, 1854 metais pradėjo šiuo metodu gaminti didesnius aliuminio kiekius. Tik elektrolizas praskynė kelią didžia-

jai aliuminio gamybai. Pasaulio produkcija 1911 m. siekė 46.700 tonų per metus ir nuo to laiko žymiai pakilo.

Metalas lydosi 657° temperat. Jis nepaprastai lengvas (lyg. svor. 2,6), ir kietumo bei valkumo atžvilgiu gali lygintis su betkokiu kitu metalu, išskyrus plieną. Aliuminis blizga kaip sidabras ir bemaž netamsėja, nes, susidaręs pradžioje tvirtai prilipęs oksido sluogsnelis, apsaugo jo paviršių nuo tolimesnės oksidacijos. Jei palyginsime lygių aliuminio ir vario skerspjūvių elektros laidumą, tai pasirodys, kad aliuminis nėra toks geras laidininkas, kaip varis, bet, paėmus lygius svorių kiekius, jis praleidžia elektrą geriau negu varis. Aliuminis sunkiai tekinamas ir dailinamas (poliruojamas), nes limpa prie įrankių, bet jo lydinys su magniu (6—30%), vadinamasis **magnalis**, turi puikias šiuo atžvilgiu savybes; **aliuminio bronza** (15—12% aliuminio) lengvai lydosi, turi puikų aukso blizgesį ir savo pasipriešinimu mechaniškoms ir chemiškoms įtakoms prašoka kiekvieną kitą bronzą.

Metalas ir jo lydiniai vartojami orlaivių, automobilių bei dviračių dalims gaminti, dideliems skysčių rezervuarams, pav., rūginamiesiems katilams, verdamiesiems indams, žiūronams (binokliams) ir kitiems daiktams, kada reikia, kad būtų lengvi ir atsparūs. Metalo milteliai vartojami redukcijos priemone ir augštoms temperatūroms gaminti. Labai sutrinti milteliai, sumaišyti su aliejum, vartojami kaip sidabrinis dažas.

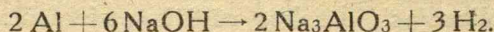
Chemiškosios savybės. Metalas labai nepastovus vandens atžvilgiu (įtempimo eilė, 268 pusl.) ir jį suskaido, išskirdamas vandenilį. Bet aliuminis labai greit apsitraukia gana plonu, bet tvirtu prilimpančiu ir priešinančiuosi oksido sluogsniu, kuris saugo metalą nuo aplinkos veikimo. Todėl metalą silpnos rūgštys vos tetirpina, praskiestos sieros rūgštis ir azoto rūgštis sunkiai tirpina, o praskiestoji druskos rūgštis tirpina gana lengvai. Juo grynesnis metalas, juo daugiau jis gali pasipriešinti; priemaišos, kaip antai varis, cinkas, jį daro lengvai veikiamą, net vandens atžvilgiu jis tada būna nepastovus.

Aliuminis susiliesdamas su trupučiu gyvsidabrio arba gyvsidabrio chlorido, smarkiai skaido vandenį ir, palikus drėgnam ore, ant aliuminio auga aliuminio hidroksidas plaušų pavidalu („aliuminio barzda"). „Aktyvuotas aliuminis" gali būti vartojamas džiovinamąja priemone.

Aliuminio skarda natrio bikarbonato tirpiny praleidžia elektros srovę tik tada, kai jis yra katodas. Bet, būdamas anodas, jis tuojau apsitraukia oksido sluogsniu, kuris sukliudo srovei pereiti. Tokiu būdu galima iš kintamos srovės gauti nuolatinė srovė.

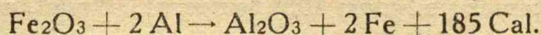
Druskų tirpiniams aliuminis mažiau pasipriešina negu vandeniui. Todėl jis netinka statybos medžiagai kontakte su jūros vandeniu.

Bet aliuminis taip pat išstumia vandenilį iš (verdančių) šarmų tirpinių, nes hidroksidas sudaro su šarmu aliuminatus:



$$2\,Al + 6\,NaOH \rightarrow 2\,Na_3AlO_3 + 3\,H_2.$$

Dėl savo didelio giminingumo deguoniui ($2Al + O_3 \rightarrow Al_2O_3 +$ $+ 387$ Kal.) jis išstumia visus metalus, išskyrus magnį, iš jų oksidų. Pav., uždegus aliuminio miltelių bei geležies oksido mišinį lydomajam tigly degančia magnio juostele, pasigamina aliuminio oksidas ir geležis:



$$Fe_2O_3 + 2\,Al \rightarrow Al_2O_3 + 2\,Fe + 185\ Cal.$$

Dėl reakcijos išsiskyrusios šilimos masė taip stipriai įkaitinama (daug augščiau 2000°), kad geležis (lydymo taškas 1700°) ir aliuminio oksidas lydosi. Šie produktai nesusimaišo ir dėl to susiskirsto į du sluogsniu. Lydytas aliuminio oksidas sukietėja krištolais (korundas, žiūr. aliuminio oksido). Šis labai paprastas metodas grynai pagaminti metalams, kaip antai chromui, uranui, manganui, ceriui ir toriui, kurių oksidai paparstai sunkiai redukuojami, buvo jo suradėjo Goldschmidt'o pavadintas „aliuminotermija". Sulfidai (piritas) taip pat labai energingai redukuojami aliuminio.

„Aliuminotermiškieji" metodai įgijo labai didelę praktišką reikšmę beangliams metalams gaminti, kaip antai chromui, manganui, nikeliui ir kobaltui, bėgiams sunituoti, sugadintoms plieno lietuvėms taisyti ir t.t. „Termito" mišiniams uždegti, be

magnio juostelės, vartojamas uždegamasis mišinys, būtent aliuminio ar magnio miltelių mišinys su bario dioksidu.

Aliuminio milteliai mišiny su deguonį išskiriančiomis medžiagomis, kaip antai amonio nitratas ir bario chloratas vartojami sprogstamosioms apsaugos medžiagoms (pav., amonaliui, brakitui) gaminti.

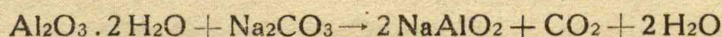
Aliuminio chloridas $AlCl_3$. Metalas ar jo hidroksidas ištirpinamas druskos rūgštyje ir tirpinys išgarinamas; čia susidaro heksahidrato $AlCl_3 . 6H_2O$ krištolai. Pakaitintas, šis hidratas visiškai hidrolizuojasi; druskos rūgštis atsipalaiduoja, ir pasilieka tik oksidas. Bevandenis chloridas dažnai vartojamas katalizatorium sinteziams organinėj chemijoj. Jis gaminamas, leidžiant sausą chlorą arba chloro vandenilį ant aliuminio, arba kaitinant oksidą su angliu chloro srovėj. Vienas anglis ar vienas chloras oksido nepakeistų (palyg. 417 pusl.).

Aliuminio chloridas 183° temper. turi 760 mm. garų spaudimą ir sublimuoja baltos, krištolinės, kietos medžiagos pavidalu. Spaudžiamas jis lydosi 193° temperat. Todėl, augščiau aprašytu gaminimo metodu gaunamas, jis iš pradžių pereina į garus, ir paskui susikondensuoja šaltose vamzdžio dalyse. Aliuminio chloridas rūksta drėgnam ore, nes dėl hidrolizo atsipalaiduoja chloro vandenilis, ir tik su druskos rūgšties pertekliumi jis sudaro skaidrų tirpinį, neturintį bazinių druskų.

Aliuminio hidroksidas ir aliuminatai. Bazės iš aliuminio druskos tirpinio nusodina hidroksidą sutenėjusių nuosėdų pavidalu. Šis hidroksidas yra baltas hidrogelis (421 pusl.), kuris džiovinamas pamažu nustoja vandens, nesudarydamas apibrėžtų, mažiau vandens turinčių, hidroksidų, kol, galiausiai, lieka oksidas Al_2O_3. Jis, kaip ir cinko hidroksidas, tirpinamas rūgščių ir bazių, gamina druskas. Aliuminio hidroksidas, būdamas silpna bazė, sudaro su amonio hidroksidu nepastovų junginį, bet iš hidroksido tirpinių stipriuose šarmuose galima gauti kieto pavidalo aliuminatai $Na_3 . AlO_3$, $NaAlO_2$ ir $K . AlO_2$. Gamtoje užtinkami aliuminio oksido hidratai pavidalu hidrargilito

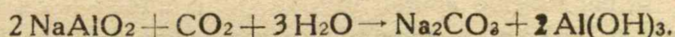
$Al_2O_3 . 3H_2O$, bauksito $Al_2O_3 . 2H_2O$, kuris visados turi geležies oksido, ir diasporo $Al_2O_3 . H_2O$.

Prekybinis aliuminio hidroksidas gaunamas iš bauksito. Šis sausai lydomas su soda:



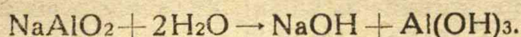
$$Al_2O_3 . 2\,H_2O + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,NaAlO_2 + CO_2 + 2\,H_2O$$

arba (pagal Bayer'į) ištirpinamas koncentruotame natrio šarme nuo 150° iki 170°. Ištirpintasis aliuminatas (geležies oksidas ir silicio rūgštis lieka neištirpinti), stovėdamas, suplakus ir įdėjus (įskiepijus) hidrato krištoliuką, nusodina jau $^2/_3$ aliuminio hidroksido. Hidroksidas taip pat nusodinamas iš aliuminato tirpinio, leidžiant CO_2:



$$2\,NaAlO_2 + CO_2 + 3\,H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + 2\,Al(OH)_3.$$

Aliuminatai stipriai hidrolizuojami vandens:



$$NaAlO_2 + 2H_2O \rightarrow NaOH + Al(OH)_3.$$

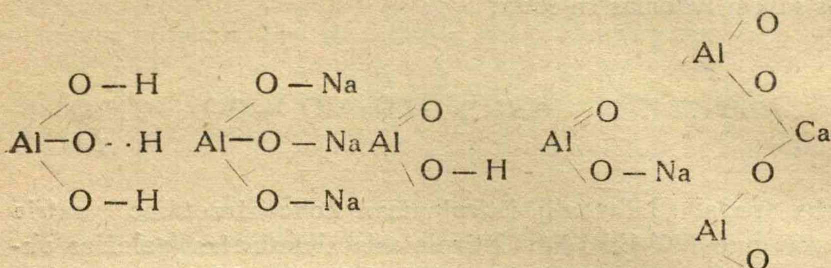
Tad, atvirkščiai, norint visiškai ištirpinti aliuminio hidroksidą natrio šarme, reikalingas šarmo perteklius. Natrio aliuminatas vartojamas beicu dažyklose (žiūrėk žemiau), nes iš tirpinio lengvai iškrinta aliuminio hidroksidas, kai prijungiamas, susidaręs hidroliziniu susiskaidymu, hidroksidas; tuo pusiausvyra pasistumia vis toliau iš kairės į dešinę sulig augščiau nurodytomis lygtimis.

Kalcio chloridas nusodina iš natrio aliuminato tirpinio netirpstantį kalcio metaaliuminatą:



$$2\,NaAlO_2 + CaCl_2 \rightarrow Ca(AlO_2)_2 + 2\,NaCl.$$

Šių įvairių junginių tarpusavio santykiai nurodomi šiomis formulomis:



Kaikurių netirpstančiųjų metaaliuminatų užtinkama gamtoje. Jie krištolėja taisyklinga sistėma ir turi bendrą špinelių pavadinimą. Vietoj kalcio, jie turi kitus dvivalenčius metalus. Taip antai, turime magnio špinelį $Mg(AlO_2)_2$ ir cinko — $Zn\ (AlO_2)_2$ (ganitą). Atitinkami izomorfiniai chromo bei geležies hidroksido dariniai yra chromitas $Fe(CrO_2)_2$ ir magnetitas $Fe(FeO_2)_2$.

Aliuminio oksidas Al_2O_3. Aliuminio oksidas užtinkamas grynas gamtoje korundo pavidalu, kuris pasižymi dideliu savo kietumu (kietumo laipsnis 9). Šmirgelis yra paprasta modifikacija, sumišusi su geležies oksidu; jis plačiai vartojamas glodinti (šlifuoti). Rubinas yra grynas aliuminio oksidas, nudažytas mažu chromo junginio kiekiu. Sapfyras yra taip pat grynas aliuminio oksidas, kurio spalva pareina nuo kobalto aliuminato. Šiuodu mineralu galima gauti dirbtiniu būdu, gaminant aliuminio oksidą, Goldschmidt'o metodu, pridėjus prie duotosios masės chromo ar kobalto junginių (588 pusl.). Oksidas, pagamintas silpnai kaitinant hidroksidą, lengvai veikiamas rūgščių, bet, stiprai pakaitintas, jis, kaip ir naturalus aliuminio oksidas, netirpsta rūgštyse. Netirpstąs aliuminio oksidas sulydomas kalio bisulfatu, ir tuo būdu mineralas paverčiamas aliuminio sulfatu.

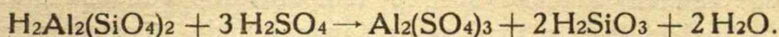
Metaliniam aliuminiui pagaminti reikalingas aliuminio oksidas gaunamas, kaitinant hidratą (588 pusl.). Per metus suvartojama bemaž 100.000 tonų.

Sinteziniai rubinai (Vernenil'is 1902) ir sapfyrai gaunami ilgokų lašų pavidalu, lydant aliuminio oksido miltelius perkūno dujų liepsnoje. Rubinai nudažyti chromo oksidu, o sapfyrai kobaltu arba titano rūgštimi. Dabartiniu laiku galima pagaminti beveik visi niuansai nuo bespalvio (kilmingasis korundas) ligi tamsiai raudono ir tamsiai mėlyno. Jie vartojami puošiamaisiais akmenimis, kaip guoliai (akmens) laikrodžiams ir t.t. Termito metodu pagamintas korundas vartojamas kaip šmirgelis ir atspariems ugniai tigliams bei lytims gaminti.

Aliuminio nitridas susidaro iš šviesiai raudonai įkaitinto aliuminio ir azoto. Vandeny jis skaidosi, gamindamas amonijaką. Techniškai **aliuminio** nitridas gaminamas iš aliuminio oksido, anglio ir azoto.

Aliuminio karbidas Al_4C_3 suskaidomas vandens; čia pasigamina metanas. Jis susidaro maždaug dviejų tūkstančių laipsnių temperat. iš aliuminio oksido ir anglio.

Aliuminio sulfatas: Alūnas. Sulfatas gaminamas iš hidroksido, iš bauksito ar gryno molio (kaolino) ir sieros rūgšties. Molis suskaidomas sieros rūgštimi; silicio rūgštis iškrinta ir nufiltruojama, o iš filtrato galima gauti aliuminio sulfatas:

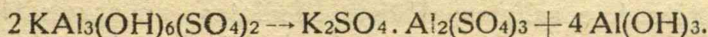

$$H_2Al_2(SiO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 2\,H_2SiO_3 + 2\,H_2O.$$

Ši druska krištolėja iš vandens lapeliais sudėties $Al_2(SiO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Ji nepaprastai lengvai tirpsta ir tirpinys reaguoja rūgščiai. Šis junginys vartojamas beicu. Juo taip pat naudojamasi pigaus popieriaus rūšims **išklijuoti,** kad rašalas neįsigertų ir dėl to neišsiplėstų. Rašomajam popieriui vartojamas želatinos tirpinys. Gaminant popierių, skirtą spaudai, dervos muilas (gautas ištirpinus dervą gailiame natryje) sumaišomas su popieriaus mase ir pridedama aliuminio sulfato. Derva ir hidroksidas iškrinta turbūt kaip lengvai suskaidomas junginys ir, spaudžiant (presuojant) popierių tarp karštų velenų, derva lydosi ir apdengia popieriaus paviršių.

Iš sumaišyto kalio ir aliuminio sulfatų tirpinio iškrinta oktaedriniai kalio alūno $[K_2SO_4, Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O]$ krištolai. **Alūnai sudaro didelę eilę** juginių, kurių bendroji formula yra

$M^I{}_2SO_4.M^{III}{}_2(SO_4)_3.24H_2O$. Jie gali būti pagaminti iš vienavalenčio ir trivalenčio metalo sulfatų. M gali būti: K, NH_4, Rb, Cs ir Tl^I, o M^{III}: Al, Fe^{III}, Cr^{III}, Mn^{III} ir Tl^{III}. Vietoj sulfatų, galima dėti net ir selenatai, kaip antai, K_2SeO_4. Alūnai tarpusavy labai izomorfiški. Fijoletinio chromo alūno krištolas auga toliau prisotintame aliuminio alūno tirpiny, ir gaunamas krištolas su fijoletiniu branduoliu ir baltu kevalu (aptraukalu).

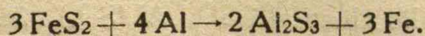
Kalio aliuminio sulfatas. Paprastas alūnas $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ pagaminamas iš aliuminio sulfato ir kalio sulfato (žiūrėk augščiau). Jis taip pat gaunamas iš alūno akmens, t.y. bazinio alūno, kurio užtinkama arti Romos ir Vengrijoj. Alūno akmuo pakaitinamas, ir produktas ekstraguojamas karštu vandeniu. Alūno akmuo, turįs sudėtį $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ sudaro netirpstančias nuosėdas aliuminio hidroksido, sumaišyto su užteršiančiu geležies oksidu:



$$2\,KAl_3(OH)_6(SO_4)_2 \rightarrow K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3 + 4\,Al(OH)_3.$$

100-te dalių vandens tirpsta 10° temperat. 9 dalys bevandenės druskos, o 100° temperatūroj — 422 jos dalys. Krištoliniame vandeny alūnas lydosi 90° temperatūroj. Vandeninis alūno ar natrio fosfato tirpinys vartojamas nedegamosiosms medžiagoms paruošti, nes audiniuose susidarę krištolai lengvai lydosi, ir išsilydžiusi masė apsaugo plaušus nuo deguonies priėjimo. Stipriai pakaitintas alūnas, be krištolinio vandens, išskiria ir sieros trioksidą, ir gaunama silpnai bazinė druska, vadinamasis „degintas alūnas". Alūno tirpinys ištirpina labai daug aliuminio hidroksido; čia susidaro „neitralus alūnas", kuris yra bazinė druska sudėties $K_2SO_4.Al_4(OH)_6(SO_4)_3$, ir vartojamas beicu. Paprastai šis junginys pagaminamas, dedant sodos tirpinio į alūno tirpinį tol, kol dar tirpsta susidaręs iš pradžios aliuminio hidroksidas.

Aliuminio sulfidas Al_2S_3. Šis junginy susidaro, deginant elemento arba pirito mišinį su aliuminio milteliais:

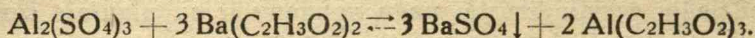


$$3\,FeS_2 + 4\,Al \rightarrow 2\,Al_2S_3 + 3\,Fe.$$

Jis sudaro pilksvai juodą, kietą medžiagą ir, kaip ir magnio sulfidas, suskaidomas vandeniu į hidroksidą ir sieros vandenilį.

Galbūt egzistuoja ir AlS, dvivalenčio aliuminio sulfidas (W. Biltz'as).

Aliuminio acetatas $Al(C_2H_3O_2)_3$. Šią druską vartoja dažytojai, nes ji, būdama silpnos bazės ir silpnos druskos darinys, stipriai hidrolizuojama, ypač 100° temperatūroj. Be to, ji vartojama ir medicinoje. Druska pagaminama iš švino ar bario acetato ir aliuminio sulfato; tirpinys filtruojamas, ir iš filtrato krištolėja aliuminio acetatas:

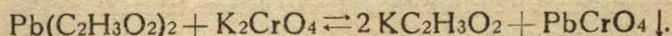


$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,Ba(C_2H_3O_2)_2 \rightleftarrows 3\,BaSO_4 \downarrow + 2\,Al(C_2H_3O_2)_3.$$

Dažymas: beicavimas. Dažytojo uždavinys — suteikti paruoštajam audiniui, — pav., medvilnėms, drobei, vilnai ar šilkui — tam tikrą spalvą, kuri turi taip tvirtai prilipti prie medžiagos, kad būtų nepašalinama nei trinant, nei mazgojant muilu. Dažymo vyksmui suprastinti, reikia pabrėžti, kad medvilnė ir drobė (linas) susideda iš kiaurų plaušų celiuliozos sudėties ($C_6H_{10}O_5$). Vilnonis siūlas taip pat kiauraviduris, o šilko plaušas masyvus; gyvulių gi plaušas visai kitokios sudėties negu augalų. Vilnos turi 17% azoto, o šilkas — 10%. Azoto junginiai chemiškai daug aktingesni už celiuliozą; todėl jie lengviau sudaro kietus junginius su daugeliu organiškųjų dažų, ir dėl to iš vilnos ir šilko daug sunkiau išimti dėmės negu iš medvilnės.

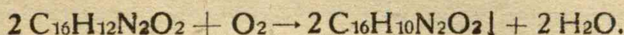
Skiriame tris dažų rūšis, kurias dabar bendrais bruožais aprašysime:

1. **Netirpstančios nudažytos medžiagos,** kurios susidaro nusodinant ant plaušų, ir kurios laikosi mechaniškai, o ne chemiškai. Jei medvilnės virinamos švino acetato tirpiny (arba dar geriau natrio plumbite) ir paskui įmerkiamos į verdantį kalio chromato tirpinį, tai nudažomos blizgančia ir pastovia geltona spalva:



$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + K_2CrO_4 \rightleftarrows 2\,KC_2H_3O_2 + PbCrO_4 \downarrow.$$

Dažant audinį indigu, primirko baltojo indigo tirpiniu natrio šarme ir paskui padžiauna ore. Dėl oksidacijos ant plaušų susidaro netirpstančios mėlynos indigo nuosėdos:



$$2\,C_{16}H_{12}N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2\,C_{16}H_{10}N_2O_2 \downarrow + 2\,H_2O.$$

2. **Tiesioginiai, arba substanciniai dažai**, kurie ištraukiami iš tirpinio dažomosiomis medžiagomis, suteikia joms spalvą, kurios tamsumas pareina nuo tirpinio koncentracijos ir jo giminigumo su dažančiosiomis medžiagomis. Nudažymas kaikuriais atvejais remiasi chemiško junginio pasigaminimu, o kitais atvejais pareina nuo to fakto, kad duotasis dažas dažomojoj medžiagoj geriau tirpsta negu vandeny ir su plaušais sudaro kietą tirpinį (palyg. 90 pusl.)[1]. Jei dažymo vyksmas pareina vien nuo dažo ištirpimo dažomojoj medžiagoj, tai dažas reikia pakankamai ilgai plaunant vandenim pašalinti nuo plaušų. Medvilnė ir drobė sugeria tik mažą skaičių substantinių medžiagų, taip kad jos nebegali būti išplaujamos. Raudonasis kongas $C_{32}H_{22}N_6S_2O_6Na_2$ tirpsta vandeny ir vartojamas medvilnėms ir vilnoms dažyti. Šis dažas daug pastoviau prilimpa prie vilnų negu prie medvilnės.

3. Paskutinė grupė apima adjektyvius dažus arba beicų dažus. Čia dažymo vyksmas remiasi tuo, kad iš pradžių audinį primirko medžiagos, giminingos plaušams, taip pat ir dažams, ir potam jį merkia į dažus. Prie tokios rūšies medžiagų priklauso taninas (baziniams dažams) ir kolojidiniai hidroksidai. (rūgštiems dažams), pav., aliuminio, alavo, geležies ir chromo hidroksidai. Jie vadinami beicais (mirkalais). Beicuojant aliuminio hidroksidu, medžiaga merkiama į karštą alūno, aliuminio sulfato, aliuminio acetato ar natrio aliuminato tirpinį, ir tokiu būdu medžiaga adsorbcijos ar silpno susijungimo būdu prijungia tam tikrą hidroksido kiekį. Paskui audinys virinamas vandeny su dažais. Alizarinas yra oranžiškai geltona, labai mažai tirpstanti, rūgštis, sudėties $C_{14}H_8O_4$. Nusidažymas pareina nuo alizarino **susijungimo** su beicu, o įvairių beicų junginiai su alizarinu sudaro įvairias spalvas. Jei, pav., pasigaminame geležies (3)

---

[1] Daugeliu atvejų plaušų dažymas galima taip pat aiškinti absorbcijos vyksmu (žiūrėk 424 pusl.).

chlorido, aliuminio acetato ir chromo acetato tirpinius, tai, įdėję į kiekvieną šių tirpinių po kelis alkolinio alizarino tirpinio lašus, tuoj gauname nuosėdas, kurios pirmu atvėju būna fijoletinės spalvos, antru — šviesiai raudonos, o trečiu — bordo raudonos. Tie patys netirpstą junginiai taip pat susidaro ant plaušų ir vadinasi liakai. Ypačiai gražus alizarino molžemio liakas, kuris susidaro ant plaušų, iš pradžių apdirbamų aliejaus rūgštimi ir molžemiu.

Kaolinas ir molis: Puspurpulis (fajansas) ir purpulas (parcelenas). Veikiant vandeniu ir angliarūgšte granitą ir kitas turinčias lauko špato uolienas,natrio bei kalio šarmai ir žemės šarmai lėtai ištirpinami, ir didelė junginio dalis pereina į vandeninį ortosilikatą sudėties $H_2Al_2(SiO_4)_2 . H_2O$. Jei šis silikatas lieka savo pirmykštėj vietoj, tai jis sudaro kaoliną, kuris yra balta pabiri masė. Jame paprastai esama žėručio ir laisvos silicio rūgšties priemaišų. Perplovus ir antru kartu nusodinus, kaoline prisimaišo geležies junginių ir didesnis ar mažesnis kalcio ir magnio karbonato kiekis, ir jis virsta paprastu moliu. Okra, umbra ir Sienos žemė (terra di Siena) yra moliai, nudažyti geležies ir mangano oksidais.

Molis turi plastingumo savybių, t.y. jis sudaro su vandeniu plastingą masę, ir pakaitintas, pasidaro kietas, nesilydąs. To dėliai jis vartojamas plytoms, moliniams indams ir purpului (arba parcelenui) gaminti. Kalcio ir magnio karbonatų priemaišos pažemina molio lydymosi tašką, o aliuminio oksidas jį paaukština. Nuo geležies junginių molis išdegintas tampa raudonas. Nešvarios molio rūšys sudeginamos žemoj temperatūroj į plytas. Pasireiškimas sluogsnelio, kuris dažnai pasirodo ant plytų paviršiaus, aiškinamas pradiniu buvimu moly natrio sulfato ir natrio chlorido. Kad molinis indas nepraleistų vandens, jis aptraukiamas „palyva". Tam dažnai baigiant degti, įdedama į krosnį valgomosios druskos; karšti vandens garai hidrolizuoja druską į natrio hidroksidą ir chloro vandenilio rūgštį, natrio hidroksidas sudaro su moliu lengvai lydomą silikatą, užpildantį paviršiaus akis (poras). Purpulas (parcelenas) yra labai švaraus molio mišinys su lauko špatu ir putnagu (kvarcu). Degimo metu lauko špatas lydosi ir užpildo akis, taip kad susidaro tanki, pusiau skaidri medžiaga. Purpulo ta-

pybai naudojamasi miltelių pavidalo emaliu (508 pusl.) ir metalų oksidais, kurie sudaro su moliu nudažytus silikatus.

Purpulas, kuriame esama labai daug kaolino, lydosi nepaprastai sunkiai. Bet jį veikia ištirpinti šarmai, o lydyti šarmai jį ištirpina į šarmų silikatus.

Ultramarino seniau gaudavo, sutrynę naturalų lazūro akmenėlį **(lapis lazuli)**. Dabartiniu laiku ultramarinas gaminamas panašios sudėties ir gražesnės spalvos dirbtiniu būdu. Jis gaunamas, kaitinant kaoliną su soda, siera ir angliu. Paskui pasigaminusi geltona masė paverčiama milteliais, sumaišoma su siera ir vėl kaitinama, kol ji įgauna pageidaujamą spalvą. Daug to produkto vartojama išmušalams, vandeniniams dažams ir kaip mėlintuvo skalbiniams. Ir rašomasis popierius dažnai būna pamėlynintas ultramarinu. Ultramarino sudėtis atitinka maždaug formulą $4NaAlSiO_4 . Na_2S_2$. Bet jos spalvos pasireiškimo priežastis neišaiškinta. Druskos rūgštis atpalaiduoja sierą ir sieros vandenilį ir sunaikina ultramarino spalvą.

Analizinės aliuminio junginių reakcijos. Šarmai ir amonio sulfidas nusodina baltą hidroksidą, kuris tirpsta šarmo pertekliuj. Tirpstantieji karbonatai taip pat nusodina hidroksidą. Aliuminio junginiai, stipriai kaitinami liepsnoje su kobalto druskomis, sudaro mėlyną kobalto aliuminatą (Thenard'o mėlynumas).

Pratimai:

1. Kuo skiriasi cinkas ir aliuminis nuo atitinkamų jų junginių?
2. Sustatykite lygtis, reiškiančias: (a) aliuminio sulfato hidrolizą (591 pusl.), (b) reakciją tarp aliuminio sulfato ir kobalto nitrato Bunzeno liepsnoje.
3. Formuluokite aliuminio hidroksido jonizaciją (549, 554 ir 589 pusl.).

XXXIX SKYRIUS.

Germanis, alavas, švinas.

Be anglio ir silicio ketvirtojoj perijodinės sistėmos grupėj yra: germanis (Ge, atom. sv. 72,5), alavas (Sn, atom. sv. 118,7) ir švinas (Pb, atom. sv. 207,2). Elementai titanas (Ti, atom. sv. 48,1), cirkonis (Zr, atom. sv. 90,6), ceris (Ce, atom. sv. 140,25) ir toris (Th, atom. sv. 232,4) šioj grupėj sudaro atskirą elementų eilę.

Cemiškieji šios grupės pažymiai. Didžiausias šių elementų valentingumas lygus keturiems. Be to, germanis, alavas ir švinas yra ir dvivalenčiai. Tuo atžvilgiu jie analogiški angliui ir skiriasi nuo silicio, pasireiškiančio keturiavalenčiu, ir apskritai artimesnis pagrupis elementams. Didėjant atominiam svoriui, oksidai ir hidroksidai, kuriuose šie trys elementai pasireiškia dvivalenčiais, įgyja ypač bazinio pobūdžio, ir elementuose ima viršų metalinės savybės. Be to, hidriksidai pasireiškia ir kaipo rūgštys, kurios stipresnės už cinko hidroksidą, nes jų druskos silpniau hidrolizuotos negu cinko druskos. Rūgštinis hidroksidų pobūdis didėja tokia eile, kokia šie elementai yra augščiau išvardinti.

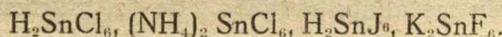
Germanis Ge.

Germanis (palyg. 313 pusl.) pagal savo savybes yra tarp anglio ir alavo. Jis sudaro du oksidu GeO ir GeO_2, kurie atitin-

ka anglio ir alavo oksidus. **Germanio monoksidas** nėra griežtai bazinio ar rūgštinio pobūdžio; sulfidas yra vienintelis, tiksliau žinomas šios eilės junginys. **Germanio dioksidas** ir hidroksidas pasireiškia tik kaip rūgštis. Germanio panašumas į anglį yra tas, kad jis su vandeniliu sudaro nepastovų junginį ir **germanio chloroformą** $GeHCl_3$. Germanis, alavas ir silicis, kaip ir anglis, sudaro garų (dilų) chloridą $GeCl_4$ (vir. t. 87°). Antra, kaip alavas ir auksas (540 pusl.), taip ir jis sudaro **kompleksinius sulfidus**, išvedamus iš germanio sulfido, pav., K_2GeS_3. Šis elementas Cl. W i n k l e r'i o surastas (1886 metais) argirodite, kuris yra kompleksinis sulfidas $4Ag_2S.GeS_2$.

Alavas Sn.

Chemiškieji elemento pažymiai. Alavas yra dvivalentis ir keturiavalentis elementas. Kiekvienas jo oksidų ir hidroksidų SnO ir $Sn(OH)_2$, SnO_2 ir $SnO(OH)_2$ ar $Sn(OH)_4$ yra ir bazinis ir rūgštinis, tad jis sudaro keturias junginių eiles. Bet alavo (2) hidrokside vyrauja bazinis pobūdis, o alavo (4) hidroksidas, ypač, pasireiškia kaip rūgštis. Iš alavo monoksido druskų gana pastovūs chloridas, sulfatas ir nitratas; vandeniu jie stipriau ar silpniau hidrolizuojami. Antra vertus, iš alavo monoksido išvedamas ne tiek pastovus natrio stanitas Na_2SnO_2. Kaip tik atvirkšti yra santykiai tų junginių, kurie išvedami iš keturvalenčio alavo; alavo (4) nitratas, sulfatas ir chloridas vandens visiškai hidrolizuojami, o natrio stanatas Na_2SnO_3, palyginti, pastovus. Alavo dioksidas yra kieta, labai sunkiai lydoma, medžiaga, panaši į silicio dioksidą. Alavas linkęs sudaryti kompleksines rūgštis ir druskas, kaip antai:



$$H_2SnCl_6,\ (NH_4)_2\ SnCl_6,\ H_2SnJ_6,\ K_2SnF_6.$$

bet šie junginiai tirpiny taip pat atskaido, nors bent kiek mažiau, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ jonus. Alavas nesudaro junginių su vandeniliu ir nepagamina druskų su silpnomis rūgštimis, kaip antai anglio rūgštis.

Alavas gamtoje ir jo gavimas. Svarbiausioji alavo rūdis yra alavo akmuo arba kasiteritas SnO_2, susidedąs iš tetragonalinių krištolų, kurių tamsi spalva pareina nuo geležies junginių priemaišų. Šio mineralo užtinkama Kornvaly ir Rytų Indijoj.

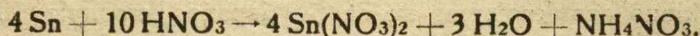
Rūdys stambiai sumalamos ir perplaunamos tekančiame vandeny; tuo būdu jos atskiriamos nuo granito ir šiferio, kurių būna jose primišę. Potam alavo rūdis apdegina; tuo oksiduojami geležies ir vario sulfidai, o arseno junginiai išgarinami. Perplovus dar kartą, vario sulfatas tirpsta, ir geležies oksidas galima mechaniškai atskirti nuo alavo akmens. Metalui gauti alavo akmuo redukuojamas su angliu liepsnos krosnyje. Norint išvalyti alavą, jis perlydomas vidutiniškoj temperatūroj. 1912 metais alavo produkcija visame pasauly siekė 123.100 tonų, kurių didžiausioji dalis (60%) tenka priskirti Anglijai ir Straits-Settlements'ui, be to, Bankai ir Bolivijai.

Fiziškosios ir chemiškosios savybės. Alavas yra sidabriškai baltas, krištolinis metalas, nepervalkiausias, bet labai kalus (stanjolas). Lyginamasis jo svoris yra 7,3, o lydymosi taškas 232° temperatūroj. Žemoj temperatūroj alavas virsta pilkais milteliais, turinčiais mažesnį lyginamąjį svorį (5,85); pereinamasis taškas yra 20° temperatūra (palyg. sierą, 274 pusl.), ir nors paprastasis alavas galima išlaikyti beveik neribotai ilgai, iš tikrųjų žemiau šios temperatūros jis yra metastabiliškoje būklėje (101 pusl.).

Balta skarda pagaminama, įmerkus rūpestingai valytus plieno lapus į lydytą alavą (palyg. 479 pusl.). Vario indai taip pat aptraukiami iš vidaus alavo sluogsniu, sukliudyti baziniam vario karbonatui pasigaminti (524 pusl.). Šiam tikslui jie išvalomi amonio chloridu, paskui derva (oksidui redukuoti) ir kaitinami iki 230°. Tada, pamirkius lydytame alave pluoštelį pakulų, ištepamas indų paviršius. Paprastos adatos yra iš žalvarinės vielos, kuri alavuota alavo druskos tirpiniu. Žalvaryje esąs cinkas išstumia iš druskos tirpinio alavą, o šis nusėda ant žalvario paviršiaus. Technikoj ir dailėj dažnai vartojami alavo lydiniai, kaip antai bronza (520 pusl.), nitai (50% švino), varpinis metalas (25% švino) ir britaniškas metalas (10% stibio ir truputys vario).

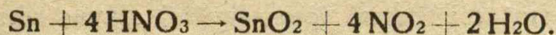
Nors alavas išstumia vandenilį iš praskiestų rūgščių, tačiau drėgnam ore jis savo spalvos nenustoja. Šiltoje druskos rūgštyje jis tirpsta, pagamindamas alavo (2) chloridą ir išskirdamas vandenilį. Karšta koncentruota sieros rūgštis sudaro su

alavu alavo (2) sulfatą $SnSO_4$ ir sieros dioksidą. Šalta praskiesta azoto rūgštis taip pat ištirpina alavą, pagamindama alavo (2) nitratą; be to, dalis azoto rūgšties redukuojama į amoniaką (palyg. 345 pusl.):



$$4\,Sn + 10\,HNO_3 \rightarrow 4\,Sn(NO_3)_2 + 3\,H_2O + NH_4NO_3.$$

su koncentruotąja azoto rūgštimi alavas sudaro alavo (4) nitratą, bet didžiausioji šios druskos dalis vandens hidrolizuojama augštoj temperatūroj, kurioj šis vyksmas vyksta, ir iškrinta metaalavo rūgštis SnO_2. Aq. Galutinis vyksmas išreiškiamas šiomis (suprastintomis) lygtimis:



$$Sn + 4\,HNO_3 \rightarrow SnO_2 + 4\,NO_2 + 2\,H_2O.$$

Baltasis, netirpstąs alavo (2) nitratas, ilgiau plaunamas, taip pat išskiria azoto rūgštį. Alavas išstumia vandenilį iš kalio šarmų, pagamindamas metastanatą, kaip antai K_2SnO_3.

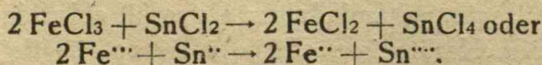
Alavo (2) chloridas $SnCl_2 . 2H_2O$. Ši druska pagaminama iš druskos rūgšties ir alavo. Išgarinus tirpinį, pasilieka bespalvė medžiaga $SnCl_2 . 2H_2O$. Kaitinant šiuos krištolus arba praskiedžiant stiprų vandeninį tirpinį, ši druska, iš dalies, hidrolizuojasi. Šiuo atveju iškrinta bazinis chloridas Sn(OH)Cl. Esant druskos rūgšties pertekliui, hidrolizas sukliudomas. Tirpinys vartojamas beicu (mirkalu).

Alavo (2) chloridas lengvai pereina į alavo (4) chloridą $SnCl_4$ ir dėl šios priežasties yra aktinga redukcijos priemonė. Jis redukuoja gyvsidabrio (558 pusl.) ir kilmingųjų metalų chloridus, išskirdamas metalus. Vyksmas vyksta šiaip:



$$Hg^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Hg + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Tokiu pat būdu alavo (2) chloridas redukuoja vario (2) ir geležies (3) chloridus į vario (1) ir galežies (2) chloridus:



$$2\,FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2\,FeCl_2 + SnCl_4 \text{ oder}$$
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Auksinis Kasijaus (Cassijus) purpuras gaunamas iš alavo chlorido ir aukso druskos tirpinio. Alavo rūgštis, kuri pagaminama susidariusio $SnCl_4$ hidrolizu, iškrinta su auksu, ir auksas lieka labai susmulkintas (saugomieji kolojidai, 424 pusl.). Auksinis Kasijaus purpuras vartojamas purpurui (farforui) auksinti. l

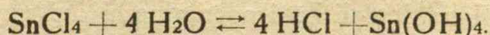
Alavo (2) chloridas taip pat redukuoja laisvą deguonį, arba, kitaip sakant, jis oro oksiduojamas. Šiuo atveju rūgščiam tirpiny pasigamina alavo chloridas, ir skystis lieka skaidrus; neitraliame gi tirpiny iškrinta bazinis chloridas:



$$6\,SnCl_2 + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 4\,Sn(OH)Cl + 2\,SnCl_4.$$

Rūgščiam alavo (2) chlirido tirpiniui apsaugoti nuo oksidacijos oro deguonimi, jis laikomas ant sumalto alavo; tada alavo (4) druska tuoj vėl redukuojama į alavo (2) druską.

Alavo (4) chloridas $SnCl_4$. Alavo (4) chloridas susidaro, veikiant chlorui alavą ar alavo (2) chloridą (kietą ar ištirpintą). Šis junginys yra bespalvis skystis (vir. tašk. 114°), kuris stipriai rūksta drėgname ore, gamindamas druskos ir alavo rūgštį. Seniau alavo chloridas buvo žinomas savo suradėjo (1605) vardu — spiritus fumans Libavi. Šviežiai pagamintas vandeninis tirpinys beveik nepraleidžia elektros srovės, ir todėl šis junginys labai mažai jonizuotas. Didėjant hidrolizui, didėja ir laidumas; susidariusi rūgštis yra leidžiamasis junginys. Po kurio laiko būna hidrolizuotas visas alavo chloridas. Pasigaminusi čia alavo rūgštis neiškrinta, bet lieka ištirpinta kolojidinėj būklėj (424 pusl.):



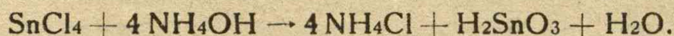
$$SnCl_4 + 4\,H_2O \rightleftarrows 4\,HCl + Sn(OH)_4.$$

Šis chloridas su nedideliais vandens kiekiais sudaro hidratus $SnCl_4 . 3H_2O$, $SnCl_4 . 5H_2O$ ir $SnCl_4 . 8H_3O$. Antrasis iš jų vartojamas beicu (mirkalu). Dvigubos druskos $SnCl_4 . 2M^ICl$ galima lengvai pagaminti. Šios junginių grupės pavyzdys yra amonio

alavo chloridas ar „pinksalt'as" (angliškai pink-salt rožinė druska) $(NH_4)_2SnCl_6$, vartojamas beicu (mirkalu) kartūnų spaustuvėse. Su alizarinu (595 pusl.) ši druska sudaro raudoną liaką.

Alavo (4) bromidas $SnBr_4$ lydosi 30°, verda 201° temperatūroj ir netirpsta vandeny.

α- **alavo rūgštis ir jos druskos.** Sumaišius alavo chlorido ir amonio hidroksido tirpinius, susidaro baltos tenesių pavidalo nuosėdos, kurioms paprastai priskiriama formula H_2SnO_3:



$$SnCl_4 + 4\,NH_4OH \rightarrow 4\,NH_4Cl + H_2SnO_3 + H_2O.$$

Tačiau, iš tikrųjų, jos yra hidrogelis, kuris, palaipsniui nusodinamas vandens, galiausiai virsta dioksidu. Tad nei $Sn(OH)_4$, nei $SnO(OH)_2$ negalima pagaminti apibrėžtais junginiais. Kaitinant alavo rūgštį kartu su natrio hidroksidu, susidaro metastanatas ar α - stanas:



$$SnO_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SnO_3 + H_2O.$$

Hidratas $Na_2SnO_3 . 3H_2O$ vartojamas beicu (mirkalu). Parūgštinus šios druskos tirpiįn, dvigubo pasikeitimo būdu pasigamina α - alavo rūgštis. Šioji α - alavo rūgštis lengvai reaguoja su rūgštimis ir šarmais, o šios rūgšties chloridas tolygus su aukščiau aprašytu alavo (4) chloridu.

Metalų α- stanatai, išskyrus kalio ir natrio stanatus, netirpsta vandeny ir gali būti pagaminami dvigubo skilimo būdu. Tuo jie panašūs į silikatus ir karbonatus.

β - **alavo rūgštis arba metaalavo rūgštis.** Veikiant azoto rūgščiai alavą, susidaro alavo rūgštis, kuri skiriasi nuo tikką aprašyto junginio. Šarmuose ji sunkiai tirpsta. Tačiau, pakaiti-

nus šią rūgštį su natrio šarmu, gaunamas tirpstąs natrio β - stanatas $Na_2Sn_5O_{11}$, kurs galima ištraukti vandeniu. β - alavo rūgštis taip pat sunkiai rūgščių veikiama. Sulydant su natrio hidroksidu, gaunamas tas pats β - stanatas, kuris susidaro ir iš dioksido. Skirtumą tarp šių dviejų alavo rūgščių pirmasis pastebėjo Berzelius (1811).

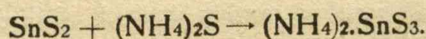
Seniau buvo spėjama, kad α - ir β - alavo rūgštys yra dvi skirtingos alavo rūgšties modifikacijos. Prieinamesnis tas spėjimas, kad β — modifikacija tėra tik itin smulkiai suskaidyta alavo rūgštis, ir todėl aktingesnė, o nuolatinis (laipsniškas) savybių kitėjimas iki β — modifikacijos tenka aiškinti kolojidiškai chemiškai mažėjančiu susiskaidymo laipsniu. Kartu mažėja adsorbcijos savybė (pav., fosforo rūgščiai, arseno rūgščiai) ir aktingumas (pav., tirpumas šarmų ir rūgščių atžvilgiu).

Alavo oksidai. Kaitinant alavo (2) oksalatą, nėsant oro, susidaro alavo monoksidas $SnC_2O_4 \rightarrow SnO + CO_2 + CO$. Tai yra juodi milteliai, kurie, degdami ore, pagamina dioksidą. **Hidroksidas $Sn_2O(OH)_2$ pasigamina, sumaišius natrio karbonato ir alavo (2) chlorido tirpinius. Jis yra balti milteliai, kurie lengvai nustoja vandens ir su šarmais sudaro tirpstančius stanitus, kaip antai Na_2SnO_2. Šiam tirpiniui verdant, išsiskiria alavas, ir tirpiny pasilieka natrio stanatas. Ši reakcija mums primena vario (1) oksido savybes, kurių jis turi kaitinamas su rūgštimis (522 pusl.).** Su rūgštimis hidroksidas sudaro alavo (2) druską.

Alavo dioksidas SnO_2 užtinkamas gamtoje (599 pusl.). Jo galima gauti gryno kaitinant β - alavo rūgštį. Karštyje jis nusidažo geltonai, bet atšaldytas vėl įgauna baltą savo spalvą (palyg. cinko oksidą, 585 pusl.). Žemoj temperatūroj pagamintas alavo dioksidas rūgščių lengvai ištirpinamas, o kaitinant — rūgšties mažai tepaveikiamas. SnO_2 plačiai vartojamas emalio pramonėj; jis yra svarbiausioji drumsčiamoji priemonė.

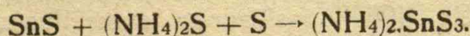
Alavo sulfidai. Alavo (2) sulfidas SnS gaunamas tamsiai rusvų nuosėdų pavidalu, leidžiant sieros vandenilį į alavo (2) druskos tirpinį.

Alavo (4) sulfidas SnS_2 yra geltonos nuosėdos. Jis taip pat pagaminamas, kaitinant alavo pjuvenas su gyvsidabriu, siera ir amonio chloridu. Gyvsidabris ir amonio chloridas sudyla (išgaruoja), ir alavo sulfidas pasilieka geltonų, krištolinių žvynelių pavidalu („mozajinis auksas" ar „bronziniai milteliai"). Stipriai pakaitintas, alavo (4) sulfidas nustoja pusės savo sieros ir gamina alavo (2) sulfidą. Parskiestų rūgščių jis nelabai teveikiamas, bet sudaro su amonio sulfidu ar natrio sulfidu tirpstančius kompleksinius sulfidus, sulfostanatus:



$$SnS_2 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2.SnS_3.$$

Atitinkama natrio druska lengvai iškrištolėja hidratu $Na_2SnS_3.2H_2O$. Alavo (2) sulfidas neištirpinamas sulfidų, bet jis sudaro su polisulfidais, kaip antai su geltonu amonio sulfidu, sulfostanatus:



$$SnS + (NH_4)_2S + S \rightarrow (NH_4)_2.SnS_3.$$

Su rūgštimis sulfostanatai reaguoja, gamindami laisvą rūgštį H_2SnS_3, bet ši nepastovi ir skaidosi į sieros vandenilį ir alavo disulfidą.

Analizinės alavo druskų reakcijos. Alavo jonai $Sn^{··}$ ir $Sn^{····}$ bespalviai. Jų savybės skirtingos. Sulfidai atitinkamai rusvi ir geltoni. Pagal jų tirpumą geltoname amonio sulfide juos skiria (palyg. 569 pusl.) nuo kadmio, vario ir kitų metalų sulfidų, kurie netirpsta praskiestose rūgštyse. Tačiau, arseno, stibio ir aukso sulfidai šiuo atžvilgiu elgiasi, kaip alavo sulfidai. Alavo (2) jonui labai pobūdingos jo redukuojamosios savybės (601 pusl.). Cinkas išstumia alavą iš druskų tirpinių. Oksidai redukuojami medžių anglio į metalą atgaivinančiojoj Bunzeno liepsnos dalyje.

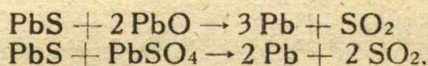
Švinas Pb.

Chemiškieji elemento pažymiai. Švinas savo junginiuose dvivalentis ir keturiavalentis. Oksidai PbO ir PbO_2 ir atitin-

kamieji hidroksidai turi bazines bei rūgštines savybes. Švino oksidas yra gana stipri bazė. Abudu oksidai silpnai gamina rūgštis. Dvivalenčio švino druskos, kaip $Pb(NO_3)_2$, vandeny silpnai hidrolizuojamos. Tetrachloridas ir kitos keturiavalenčio švino druskos visiškai hidrolizuojamos. Plumbitai ($Na_2.PbO_2$) ir plumbatai ($Na_2.PbO_3$) taip pat žymiai hidrolizuojami. Visi keturiavalesčio švino junginiai lengvai redukuojami į dvivalenčio švino junginius. Metalas sunkiai išstumia vandenilį, bet pats cinko lengvai išstumiamas. Visi švino junginiai nuodingi, ir net maži jų kiekiai, įvairiai patekę į organizmą, susirenka ir sukelia chronišką užnuodijimą, vadinamą „švino diegliais".

Švinas gamtoje ir metalurgija. Beveik visas parduodamojo švino kiekis gaunamas iš švino blizgučio PbS, kuris krištolėja šeštainiais (kūbais). Jis dažnai lydimas žymių kiekių sidabro sulfido Ag_2S, kuris izomorfiškas su švino blizgučiu. Be to, švino blizgučio priemaišomis yra arseno, stibio, cinko, vario ir geležies sulfidai. Kitos švino rūdys yra švino karbonatas arba baltosios švino rūdys, švino kuparvosas ir piromorfitas, kuris yra švino fosfatas. Iš visų šių rūdžių švino gaminimui turi reikšmės tik karbonatas.

Švino sulfidą iš pradžios degina, kol dalis jo virsta oksidu ir sulfatu; paskui, neleidžiant orui prieiti ir pakėlus temperatūrą, oksiduotosios švino rūdys veikia likusįjį sulfidą:



$$PbS + 2\,PbO \rightarrow 3\,Pb + SO_2$$
$$PbS + PbSO_4 \rightarrow 2\,Pb + 2\,SO_2.$$

Einant kitu metodu, švino blizgutis kaitinamas su geležimi ar geležies rūdimis ir angliu:



$$PbS + Fe \rightarrow Pb + FeS.$$

Lydytas geležies (2) sulfidas kyla į viršų, o švinas lieka apačioj.

Valyti švinas nuo kitų metalų, kurių sulfidai redukuojami kartu su juo, dažnai esti gana sunku. Park'o metodu sidabrui

ekstraguoti cinku (528 pusl.), didžiausioji pašalinių metalų dalis, išskyrus bismutą, pereina į cinko gelžuonis. Apie 0,5% cinko lieka švine ir oksiduojamas vandens garais prieš pilant šviną į lytis (liejamąsias formas). Kaikuriose dirbtuvėse, kaip antai Newcastle-on-Tyle, Grassel'y Ind. ir Trail'e prie Rossland'o (Britanijos Kolumbijoj) valoma elektroliziniu būdu. Švinas liejamas į plokšteles, o paskum daroma, kaip varį rafinuojant (516 pusl.). Elektrolitu imamas silicio floro vandenilio rūgšties tirpinys. Mažiau elektroteigiami metalai, kaip ant. Cu, Sb, Bi, As, Ag, Au, su 10 — 16% švino išsiskiria griaučių pavidalu ant anodo, o Zn, Co, Ni ir Fe ištirpsta ir nenusėda ant katodo. Švino produkcija pasauly 1912 metais siekė 1.089.100 tonų.

Fiziškosios ir chemiškosios savybės. Grynas švinas baltas su mėlynai pilku atspalviu, labai minkštas ir nelabai valkus. Lyginamasis jo svoris 11,4, o lydymosi taškas 327°. Švino vamzdžiai gaminami, presuojant šaltą ar pilant įkaitintą iki 300° šviną. Telegrafo kabeliai dažnai presuojant aptraukiami švinu. Dėl savo didelio priešinimosi įvairiems chemiškiems veikimams švinas plačiai vartojamas plokštelių pavidalu. Sieros rūgšties dirbtuvių švino kameros išklotos švino plokštelėmis. Lydiny su 0,5% arseno švinas pasidaro trapesnis ir lengvai įgauna lašų pavidalą; tuo remiasi šratų gaminimas. Spaustuvės (tipografijos) metalas yra švino lydinys su 20 — 25% stibio, kuris šviną daro kietesnį.

Ore švinas oksiduojasi tik iš paviršiaus. Spėjama, kad pirmiau pasigamina suboksidas Pb_2O, kuris pamažėl virsta baziniu karbonatu. Prieinant orui, švinas greit veikiamas destiliuoto vandens, ir taip pat jį veikia minkštas lietaus vanduo, turįs ištirpinto deguonies. Čia susidaro hidroksidas $Pb(OH)_2$, kuris pastebimai tirpsta. Kaitinant ore, švinas, pareinamai nuo temperatūros aukštumo, virsta monoksidu PbO ar suriku (raudonšviniu, t. y., raudonuoju švinu, arba švino deginiu) Pb_3O_4 (žiūr. žemiau).

Druskos rūgštis šviną labai lėtai veikia. Koncentruotos sieros rūgšties jis vos teveikiamas. Geriausias švino tirpiklis yra praskiesta azoto rūgštis (palyg. 347 pusl.).

Švino chloridai ir švino jodidai. Švino chloridas $PbCl_2$ iškrinta, sumaišius betkurio chlorido ir betkokios švino druskos tirpinius. Jis sunkiai tirpsta vandeny 18° temp. (1,5 : 100); o 100° — lengviau. 25° prisotintas tirpinys turi bemaž 50% švino $Pb^{\cdot\cdot}$ jonų pavidalu, 44% $PbCl^{\cdot}$ ir 6% — $PbCl_2$ (palyg. 256 pusl.).

Švino tetrachloridas $PbCl_4$ kietas — 15° temperatūroj, o paprastoj temperatūroj nustoja chloro. Jis pagaminamas, leidžiant chlorą į švino chloridą, suspenduotą druskos rūgštyje. Tirpinys, matyti, turi rūgšties H_2PbCl_6. Įdėjus į šį tirpinį amonio chlorido, iškrinta amonio švino chloridas $PbCl_4.2NH_4Cl$, kuris analogiškas pinksolt'ui (602 pusl.). Įdėjus šią druską į šaltą, koncentruotą sieros rūgštį, ant dugno nusėda aliejaus pavidalo švino tetrachloridas $PbCl_4$. Šis aliejus rūksta ore ir labai panašus į alavo chloridą $SnCl_4$. Tirpinant švino tetrachloridą truputyje vandens, lėtai iškrinta $PbCl_2$, ir išsiskiria chloras. Su daugeliu vandens vyksta smarkus hidrolizas, ir iškrinta švino dioksidas:



$$PbCl_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4HCl.$$

Švino jodidas PbJ_2 geltonas ir pagaminamas nusodinant. Verdančiame vandeny jis mažai tetirpsta, o iš karšto tirpinio krištolėja geltonų plokštelių pavidalu.

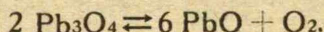
Švino chloridas ir švino jodidas, esant tam tikroms sąlygoms, rūgštyse ar druskose lengviau tirpsta, negu vandeny ir sudaro lengvai tirpstančias, nepastovias kompleksines druskas.

Oksidai ir hidroksidai. Švinas sudaro penkius įvairius oksidus: Pb_2O, PbO, Pb_3O_4, Pb_2O_3 ir PbO_2. **Suboksidas Pb_2O** yra tamsiai pilki milteliai, susidarą silpnai kaitinant oksalatą. **Švino oksidas** ar švino monoksidas PbO pagaminamas kupeliuojant šviną; sukietėjusi gelsvai raudona masė prekyboj, vadinama švino gletu. Geltonas, miltelių pavidalo, švino oksidas vadi-

namas masikotu; jo gaunama kaitinant nitratą ar karbonatą. Visi kiti oksidai, pakaitinti augščiau 600°, esant oro pertekliui, virsta monoksidu. Švino oksidas priima iš oro anglio dioksidą ir todėl daugiausia turi bazinį karbonatą. Jis tirpsta šiltame natrio šarme, gamindamas natrio plumbitą Na_2PbO_2; atšaldžius, iš prisotinto tirpinio vėl iškrinta dalis oksido krištolų pavidalu. Švino oksidas vartojamas stiklo gamyboje ir švino druskoms gaminti.

Švino hidroksido gaunama nusodinant. Be švino hidroksido, yra dar mažiau vandens turinčių hidroksidų, kurie susidaro iš $Pb(OH)_2$, nustodami vandens laipsniškai, ir turi įvairius garų stangrumus. Pagal mažėjantį garų stangrumą turime šią junginių eilę: $Pb(OH)_2$, $Pb_2O(OH)_2$,$Pb_3O_2(OH)_2$. Šių junginių sudėtis išreiškiama taip pat šiomis formulomis: $PbO.H_2O$,$2PbO.H_2O$, $3PbO.H_2O$. Švino hidroksidas pastebimai tirpsta; tirpinys turi silpnai šarminę reakciją. Su rūgštimis jis sudaro švino druskas, o su kalio bei natrio hidroksidu — tirpstančius **plumbitus,** kaip antai $Na_2.PbO_2$.

Raudonasis švinas (švino deginys, Mennige), Pb_3O_4, kaitinamas išskiria deguonį:



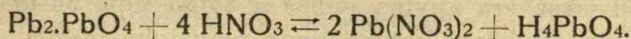
$$2\ Pb_3O_4 \rightleftarrows 6\ PbO + O_2.$$

Disocijacijos spaudimas keičiasi, kintant temperatūrai:

Temperatūra . . .	445°	500°	555°	636°
Spaudimas mm-ais . . .	5	60	183	763

Kadangi parcijalinis oro deguonies spaudimas yra 150 mm., tai šis junginys skaidosi maždaug 550° temperatūroj; žemiau šios temperatūros augščiau nurodytas vyksmas yra apverčiamas (palyg. 490 pusl.). Gryname deguony, esant vienos atmosferos spaudimui, raudonšvinis (švino deginys) gali susidaryti 600° t. bet ne 650° t. Dėl nevienodo kaitinimo gaminant, parduodamasis raudonšvinis niekada nėra visiškai oksiduotas ir visada turi šiek tiek šivno monoksido.

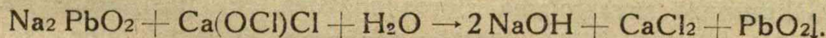
Kaitinant su šilta praskiesta azoto rūgštimi, raudonšvinis skaidosi, ir lieka švino dioksidas ($PbO_2 . 2H_2O$) netirpstančių miltelių pavidalu. To dėl raudonšvinis reikia laikyti švino ortoplumbatu (žiūr. žemiau):



$$Pb_2.PbO_4 + 4\,HNO_3 \rightleftarrows 2\,Pb(NO_3)_2 + H_4PbO_4.$$

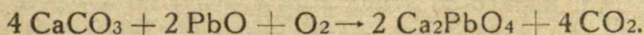
Nepastovioji plumboto rūgštis tuoj skaidosi toliau į švino dioksidą ir vandenį ($H_4PbO_4 \rightarrow PbO_2 + 2H_2O$). Raudonšvinis vartojamas stiklo gamyboj; sumaišytas su aliejumi, jis sudaro raudoną dažą, taikomą specijaliai geležiniams daiktams (palyg. 565 pusl.).

Švino dioksidas PbO_2 galima gauti augščiau aprašytu būdu, rusvų miltelių pavidalu. Nuo kitų oksidų jis skiriasi tuo, kad yra geras elektros laidininkas. Jo paprastai gaunama, chloro kalkėmis veikiant šarminį švino hidroksido tirpinį:



$$Na_2PbO_2 + Ca(OCl)Cl + H_2O \rightarrow 2\,NaOH + CaCl_2 + PbO_2\downarrow.$$

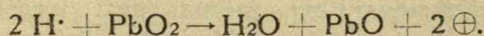
Mes galime laikyti, kad šioj reakcijoj laisvas švino hidroksidas, kuris susidaro plumbito hidrolizo būdu, oksiduojamas chloro kalkėmis. Švino dioksidas yra veikli oksidacijos priemonė. Su sieros vandeniliu jis reaguoja taip smarkiai, kad net užsidega. Iš druskos rūgšties jis išskiria chlorą. Su rūgštimis jis nesudaro vandenilio peroksido, ir todėl pavadinimas „švino peroksidas" tikrąja to žodžio prasme nėra teisingas. Švino dioksidas tirpsta kalio ir natrio hidrokside, gamindamas tirpstančius **plombatus,** kurie išvedami iš metašvino rūgšties. Kalio druska $K_2PbO_3 . 3H_2O$ analogiškos sudėties, kaip metastanatas $K_2SnO_3 . 3H_2O$ (602 pusl.). Kalcio karbonato ir švino monoksido mišinys, kaitinant oro srovėje, absorbuoja deguonį, ir pasigamina geltonai raudonas kalcio ortoplumbatas:



$$4\,CaCO_3 + 2\,PbO + O_2 \rightarrow 2\,Ca_2PbO_4 + 4\,CO_2.$$

Šis vyksmas yra apverčiamas ir sudaro pagrindą K a s s e r'i o metodui deguoniui gauti iš oro.

Švino akumuliatorius. Švinas ir švino oksidai turi didžiausią reikšmę akumuliatorių technikai. Akumuliatorių elektrodai yra švino tinkleliai, kurių tarpučiai pripildyti veiklios (aktingos) masės, o elektrolitas yra praskiesta sieros rūgštis. Veiklioji masė yra akytas švinas ir švino superoksidas, ir taip sutvarkyta, kad tarp dviejų švino plokštelių visada esti švino superoksido sluogsnelis. Kai akumuliatorius išsikrauna, SO_4'' jonai juda į švino elektrodus ir paverčia šviną (netirpstančiu) švino sulfatu: $SO_4'' + Pb \rightarrow PbSO_4 + 2\ominus$. To dėka, šios plokštelės apsikrauna neigiamai, H˙˙ jonai juda į švino superoksido plokšteles, kurių superoksidas redukuojamas į švino oksidą, ir plokštelės apsikrauna teigiamai:



$$2\,H^{\cdot} + PbO_2 \rightarrow H_2O + PbO + 2\oplus.$$

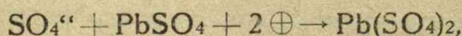
Sieros rūgštis švino oksidą antrine reakcija paverčia švino sulfatu, tad, galiausiai, abiejų elektrodų masė tampa švino sulfatu. Iškraunant suvartojama sieros rūgšties, ir pasigamina vandens; todėl sumažėja rūgšties tankumas, ir iš to galima sekti išsikrovimo eiga. Švino akumuliatoriaus E. V. J. yra 2 voltu.

Iškrautasis elementas vėl užtaisomas, leidžiant pro jį priešinga kryptimi dinamo mašinos srovę; tam tikslui neigiamoji mašinos viela sujungiama su neigiamuoju akumuliatoriaus polium, o teigiamoji mašinos viela su teigiamuoju polium. H˙ jonai juda į neigiamai apkrautą elektrodą, kuris siunčia į tirpinį ekvivalentinį SO_4'' jonų skaičių, tad pasilieka vien metalinis švinas:



$$PbSO_4 + 2\,H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow Pb + 2\,H^{\cdot} + SO_4''.$$

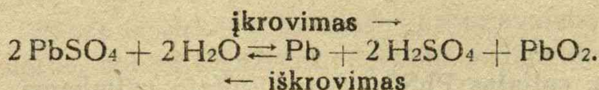
Tad, kitaip sakant, vandenilis redukuoja švino sulfatą į metalinį šviną. Tuo pačiu metu SO_4'' jonai juda į teigiamai apkrautą plokštelę ir sudaro su švino sulfatu švino (4) sulfatą:



$$SO_4'' + PbSO_4 + 2\oplus \rightarrow Pb(SO_4)_2,$$

kuris normaliai dirbančiame akumuliatoriuj tuoj hidrolizuojasi

ir virsta švino dioksidu: $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 2H_2SO_4$. Tuo būdu, abudu elektrodai grįžta į tą būvį, kuriame jie buvo prieš išsikraudami. Elementas prisikrauja, suvartodamas energiją, o išsikrauja — atpalaiduodamas energiją. Prikrovimas ir iškrovimas schemiškai taip išreiškiamas:



$$2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \underset{\leftarrow\ \text{iškrovimas}}{\overset{\text{įkrovimas}\ \rightarrow}{\rightleftarrows}} Pb + 2\,H_2SO_4 + PbO_2.$$

Švino nitratas $Pb(NO_3)_2$. Švino nitrato pagaminama iš švino, švino oksido arba švino karbonato ir azoto rūgšties. Jis sudaro baltus, bevandenius oktaedriškus krištolus. Nitratas ir acetatas (žiūr. žemiau) dėl jų tirpumo labiausiai vartojamos švino druskos. 10^0 temperatūroj tirpsta 48 dalys nitrato 100-e dalių vandens, o 100^0 temperatūroj santykis yra 153 : 100. Kadangi, kylant temperatūrai, tirpumas didėja, tai reikia spėti, kad nitratas tirpsta, absorbuodamas šilimą, kaip ir yra iš tikrųjų. Dėl hidrolizo tirpinys reaguoja rūgščiai.

Švino karbonatas $PbCO_3$. Šio junginio randama gamtoje baltųjų švino rūdžių pavidalu jisai izomorfiškas su rombiniu aragonitu. Neitralioji druska iškrinta, įdėjus tirpstančio bikarbonato į švino nitrato tirpinį. Šarminių metalų karbonatai iš švino nitrato tirpinio nusodina bazinius karbonatus, tarp kurių ypač svarbūs **švino baltilai** $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. Švino baltilai ne visai vaiskūs, tad daug geriau dengia (slepia) negu cinko baltilai. Švino baltilai techniškai pagaminami įvairiais metodais, kurie visi remiasi tuo, kad švinas oksiduojasi ore ir acto rūgšties paverčiamas baziniu acetatu; šis reaguoja su anglio dioksidu, gamindamas bazinį karbonatą ir acto rūgštį. Geriausi švino baltilai gaunami olandišku metodu: švino plokštelių gabaliukai įdedami į molinius puodus, kuriuose ant dugno yra acto. Šie puodai užkasami mėšle, kuris besiskaidydamas pagamina anglio dioksidą ir atpalaiduoja šilimos. Švino plokštelės pamažėl apsitraukia švino baltilų sluogsniu. Acto rūgšties garai yra katalizatorium (palyg. 416 pusl.), nes acetatas vis iš naujo suskaidomas ir pagaminamas.

Švino acetatas $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$. Ši druska pagaminama, veikiant acto rūgštimi švino oksidą; ji krištolėja prizmomis sudėties $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$. Ji lengvai tirpsta vandeny; tirpinys saldus ir todėl ši druska vadinama švino cukrumi (vartojamas medicinoje). Bazinė druska $Pb(OH)(C_2H_3O_2)$ susidaro, kaitinant švino acetato tirpinį su švino oksido pertekliumi. Priešingai daugumai bazinių druskų, ši bazinė druska tirpsta vandeny, ir jos tirpinys reaguoja aiškiai šarmiškai.

Švino sulfatas $PbSO_4$. Švino sulfato užtinkama gamtoje anglezito pavidalu; jis izomorfiškas su sunkiuoju špatu. Dėl labai mažo tirpingumo vandeny šios druskos lengvai gaunama nusodinant. Ji taip pat mažai tirpsta koncentruotoj sieros rūgštyj; azoto rūgštyj ji tirpsta pastebimai, nes ši rūgštis stipresnė už sieros rūgštį (palyg. 500 pusl.). Ji taip pat tirpsta koncentruotame natrio šarme, nes Pb'' jonai, kurie sudaro vieną jos tirpumo sandaugos daugiklį, tampa sudedamosiomis PbO_2'' anijonų dalimis (palyg. 524 pusl.). Švino sulfatas taip pat lengvai tirpsta amonio tartrate, gamindamas kompleksinį tartratą. Truputys bario sulfato, turinčio tą patį sunkaus tirpumo laipsnį, kaip švino sulfatas, ištirpinama azoto rūgštyje, bet natrio šarme ir amonio tartrate jis netirpsta.

Švino sulfidas PbS. Naturalus švino sulfidas (švino blizgutis) juodas ir blizga kaip sidabras. Nusodintasis sulfidas juodas ir amorfinis. Jis stiprių rūgščių veikiamas lengviau negu gyvsidabrio sulfidas (palyg. 565 pusl.). Koncentruota azoto rūgštis, kuri kartu yra ir oksiduotojas, lengvai veikia švino sulfidą ir jį ištirpina.

Analizinės švino junginių reakcijos. Sieros vandenilis nusodina juodą sulfidą ir praskiestų rūgščių akivaizdoje. Iš pradžių pasigamina oranžiškai raudonas švino sulfochloridas Pb_2SCl_2 (žiūr. 565 pusl.). Sieros vandenilis nusodina sulfatą. Kalio hidroksidas nusodina baltą hidroksidą, kuris tirpsta jo perteklIuj, gamindamas plumbitą. Kalio chromatas arba kalio bichromatas sudaro geltonas švino chromato nuosėdas $PbCrO_4$, kurios vartojamos dažams, — „chromo geltonumas".

Titanas, cirkonis.

Titanas, cirkonis ceris ir toris sudaro grupę perijodinės sistėmos, penktoj stačiojoj (vertikalinėj) eilėj ir yra keturiavalenčiai. Bet jie taip pat sudaro junginių eiles ir su žemesniais valentingumo laipsniais; pav., titanas būna trivalentis ir dvivalentis. Titanas ir cirkonis būdami keturiavalenčiai sudaro silpnas rūgštis, bet su stipriomis rūgštimis sudaro druskas, kuriose jie pasireiškia kaipo silpnos bazės. Ceris ir toris (žiūr. retųjų žemių) išimtinai baziniai.

Titanas (atom. sv. 48,1) labai paplitęs mažais kiekiais gamtoje (žiūr. 15 pusl.). Jis užtinkamas dioksido TiO_2 pavidalu trimis įvairiomis krištolų lytimis, kaip r u t i l a s (tetragonalinis), b r o o k i t a s (rombinis) ir a n a t a s (tetragonalinis), daugely krištolinių silikato akmenų. Taip pat labai paplitusi t i t a n o g e l e ž i s (ilmenitas $FeTiO_3$), kurios daug užtinkama tam tikrose vietose, pav., Norvegijoj, uolienose; be to, jos dar esama ir daugely rūšių smėlių.

Titanas sudaro su stipriomis rūgštimis trivalenčio ir keturiavalenčio laipsnio druskas; antrosios lengvai hidrolizuojasi vandeny, išskirdamos titano rūgštį. Trivalenčio titano druskos yra stiprios redukcijos priemonės.

TiO_2 sudaro su šarmais titanatus, kurie vandeny labai gerai skaidosi, išskirdami titano dioksido hidratą (titano rūgštį). Šarminių žemių ir kitų bazinių metalų oksidų titanatai pasigamina augštoj temperatūroj iš komponentų. Jie labai sunkiai tirpsta vandeny.

Titanas sieros rūgšties tirpiny su vandenilio peroksidu sudaro intensyviai geltonai nudažytą perjunginį, kuriuo naudojamasi titanui ar H_2O_2 įrodyti.

Technikoje titanas mažai tevartojamas. Titano plienas, matyt, labai atsparus smūgiams ir todėl vartojamas geležinkelio ratams ir bėgiams gaminti. Paskutiniu metu titano dioksidas rekomenduojamas kaipo baltas dažas švino ir cinko balti-

lams pavaduoti. Be to TiO_2 vartojamas keramikoje, o taip pat spalvų tonams gaminti nuo geltonų iki rusvų spalvų (Bunzlauer'io rusvumas). Spalva pareina nuo geležies dioksido, kuris jau labai mažuose TiO_2 kiekiuose dažo intensyviai geltonai iki rusvumo. Todėl titanas sumaišomas su ta mase, iš kurios pagaminami dirbtiniai dantys; galiausiai, titano druskos ir dvigubos druskos vartojamos tekstilinėj pramonėj beicu (mirkalu) (žiūr. titano kalio oksalato); $TiCl_3$ vartojamas kiekiniame analize ir redukcijos priemone.

Titano metalas (lyd. tašk. 2250°, lyg. svor. 4,5) galima pagaminti grynas, kaitinant iki raudonumo $TiCl_4$ su natriu, o techniškai — aliuminoterminiu būdu — geležies lydinio pavidalu, redukuojant elektros krosny.— **Titano oksidai.** Gryniausias TiO_2 baltas, karštyje geltonas ir lydosi maždaug 1560° temperatūroj. Jis gaunamas titano druskų hidrolizu. Pav., rutilas arba ilmenitas suskaidomas koncentruota sieros rūgštimi ar bisulfatu, paskui ištirpinamas ir, kaitinant praskiestam tirpiny, gaunama titano rūgštis. Ti_2O_3 gaunamas, kaitinant TiO_2 vandenilio srovėje, be to, dar žinomas mėlynas bronzos blizgesio tarpinis oksidas $2Ti_2O_3 \cdot 3TiO_2$. — **Titano sulfidas** TiS_2 gaunamas iš $TiCl_4$ ir H_2S, karštai įkaitinus, ir labai pastovus vandens atžvilgiu. — **Titano karbidas** TiC galima pagaminti iš TiO_2 ir anglio elektros krosnyje; jis pastovus vandens garų atžvilgiu net 700° temperatūroj.

Titano nitridas TiN lengvai susidaro visur, kur gali pasigaminti titanas azoto akivaizdoje. Vandens garai suskaido titano nitridą į oksidą ir amonijaką. Aukštojoj krosny deginant titaną turinčias geležies rūdis, susidabro Ti_5CN_4, raudonai variniai kūbai arba oktaedrai. — **Titano chloridai.** $TiCl_4$ yra rūkstąs drėgnam ore skystis, kurio virimo taškas yra 136°. Jis gaunamas, kaitinant TiO_2 ir anglio mišinį chloro srovėje. $TiCl_3$ susidaro, redukuojant $TiCl_4$ tirpinius metaliniu cinku arba elektrolizo būdu. Trivalenčio titano tirpiniai yra fijoletiniai. Nusodintas šarmais tamsiai rusvas hidroksidas suskaido vandenį, išskirdamas vandenilį. $TiCl_3$ skaidosi maždaug 700° temperatūroj į $TiCl_4$ ir $TiCl_2$. — **Titano sulfatas** pasigamina iš titano dioksido ir koncentruotos sieros rūgšties. Iš vandenilio tirpinio jo negalima gauti kieto garinant. Čia išsiskiria neapibrėžti baziniai sulfatai. — **Titano kalio oksalatas** $TiO(C_2O_4K)_2 \cdot 2H_2O$ vartojamas beicu (mirkalu) dažyklose. Su aromatinėmis oksirūgštimis jis sudaro intensyviai raudonai nudažytus junginius. P

Cirkonis (atom. sv. 90,6) randamas silikato pavidalu $ZrSiO_4$ (kaipo kilmingas akmuo vadinamas hijacintu) daugely

uolienų, be to, dažnai užtinkamas smėlyje kartu su titano geležimi ir monazitu (Brazilijoje). **Cirkonio žemė** ZrO_2 yra $ZrSiO_4$ susiskaidymo produktas, kurio gryno dideli kiekiai randami Brazilijoj. $ZrSiO_4$ krištolėja tetragonališkai (kietumas 7,5) ir yra izomorfiškas su rutilu, kassiteritu ($SnSnO_4$), piroliuzitu ($Mn\,Mn\,O_4$) ir toritu ($ThSiO_4$). Cirkonis sudaro tik keturiavalenčius junginius, kurie savo bendromis savybėmis visai analogiški titano junginiams, bet cirkonis, atitikdamas savo augštesnį atominį svorį, pareiškia stipresnes bazines savybes.

Cirkonio dioksidas baltas, lyg. sv. 5,7, lydosi labai augštoj temperatūroj (apie 3000°) ir todėl vartojamas atspariems ugniai produktams gaminti (žiūr. t. p. putnago stiklo) ir kaipo šviečiamoji medžiaga (cirkonio šviesa). Dėl savo pastovumo ir stiprios šviesos lūžimo savybės, cirkonio dioksidas, kaip ir alavo dioksidas, labai drumsčia stiklo lydinius, ir todėl vartojamas emalio pramonėj drumstimo priemone. Jis smarkiai absorbuoja Rentgen'o spindulius ir todėl, būdamas nekenksmingas, vartojamas Rentgen'o spinduliais peršviečiant vidujinius žmogaus kūno organus (Kontrastin'as). Cirkonio hidroksidas su rūgštimis sudaro pastovias druskas, o su lydytais šarmais — cirkonatus, kurie visai nepastovūs vandens atžvilgiu.

Cirkonio metalas — sidabriškai baltas, blizgąs, kietumas 7—8, lydymo taškas apie 2400°; negrynas gaunamas aliuminoterminiu būdu arba elektros šviesos lanku, o grynas — augštoj temperatūroj, — veikiant natrio metalu kalio cirkonio floridą. Metalas rūgščių sunkiai veikiamas, jis lengvai tirpinamas tik karaliaus vandeniu ir floro vandenilio rūgštimi. Jis taip pat tirpsta ir lydytuose šarmuose, išskirdamas vandenilį ir gamindamas cirkonatus; augštoj temperatūroj užsidega. **Hidridas** ZrH_2 gaunamas, metalą su vandeniliu raudonai įkaitinus, juodų miltelių pavidalu. **Nitridas** Zr_3N_2 susidaro iš metalo ir azoto 1000° temperatūroj. **Druskos.** — $ZrSiO_4$, skaidomas lydant su soda ar natrio šarmu. Ekstragavus lydinį vandeniu, pasilieka ZrO_2, kuris, kaip ir naturalieji cirkonio mineralai, ištirpinamas bisulfatu. Iš vandeninio sieros rūgšties tirpinio krištolėja bazinis sulfatas $4\,ZrO_2.\,3SO_3\,12H_2O$. Šarmai ir amonijakas nusodina iš cirkonio druskų tirpinių cirkonio hidroksidą, kuris tirpsta stipriose rūgštyse. Gerai krištolėjančios cirkonio druskos yra $ZrOCl_2.\,8\,H_2O$ ir $Zr(NO_3)_4.\,5H_2O$. Bevandeniai halogenidai pagaminami žinomaisiais metodais. Pažymėtinas **cirkonio fosfato** netirpimas stiprioj druskos rūgštyj. **Cirkonio oksalatas** tirpsta rūgšties pertekliuj (žiūr. retųjų žemių). :u'

Retosios žemės yra grupė, susidedanti bemaž iš 17 elementų, kurių atominis svoris nuo 139 iki bemaž 175. Daugumas šių elementų trivalenčiai, tik ceris ir praseodimis būna keturiavalenčiai. Savo chemiškomis savybėmis šie elementai tiek panašūs, kad jie vienas nuo kito labai sunku atskirti. Be to, prie šios grupės, dėl savo chemiškų savybių ir vietos perijodinėj sistėmoj, priklauso skandis ir itris, kurie trivalenčiai, ir toris — keturiavalentis.

„Retosios žemės" siauresne prasme suskirstomos į dvi grupi, būtent, į ceritą ir itrio žemes:

Lantanas	La	139,0	Gadolinis	Gd	157,3
Ceris	Ce	140,25	Terbis	Tb	159,2
Praseodimis	Pr	140,9	Disprosis	Dy	162,7
Neodimis	Nd	144,3	Holmis	Ho	163,5
Samaris	Sm	150,4	Erbis	Er	167,7
Europis	Eu	152,0	Tulis	Tu	168,5
Skandis	Sc	45,1	Iterbis	Y	173,5
Itris	Y	88,7	Lutetis	Lu	175,0

Svarbiausieji mineralai, kuriuose užtinkama retųjų žemių, yra:

Torijanitas $(ThU)O_2$	Gadolinitas $Si_2O_{10}Y_2\,(FeBe)_2$.
Toritas $ThSiO_4$	Ksenotimas YPO_4
Ceritas $Si_3O_{13}(FeCa)Ce_3H_3$	Fergusonitas $Y\,(NC,Ta)\,O_4$.
Ortitas $(SiO_4)_3\,(AlFeCe)_2\,Ca_2AlOH$	Euksenitas, samarksitas ir t. t.
Monazitas $Ce\,(Pr, Nd, La)\,PO_4$.	

Daugiausia jų randama Švedijos ir Norvegijos granituose ir pegmatituose. Kairiojo stulpelio mineralai turi daug cerito ir truputį itrio žemių, dešiniojo — atvirkščiai, daugiau itrio žemių.

Svarbiausias mineralas, iš kurio techniškai gaunamos retosios žemės, yra monazito smėlys, — naturalusis, išsiskiriąs irimo produktas, — kurio užtinkama be galo daug Brazilijoj (Bahia), Šiaurės Karolinoj, Borneo saloj, Ceilone ir Australijoj. Dėl didelio lyginamojo svorio nuo 4,9 iki 5,2 seniau jis buvo naudojamas balastu (sunkimais) grįžtantiems iš Brazilijos laivams.

Gerokai dumbluotas smėlys turi apie 40% cerito ir 3—4% itrio žemių, 4—8% torio oksido, cirkonio, titano geležies ir kitų priemaišų. Monazito smėlys pasidarė brangus dėl esančio jame torio oksido. Šis vartojamas dujinių žibių (lempų) sieteliams gaminti. Europoje buvo apdirbama per metus iki 5.000 tonų monazito smėlio. Torio oksidas dar vartojamas šviečiamosioms plokštelėms, o cirkonis projekcijos aparatams ir šviestuvams (prožektoriams). Daugelis cerito žemės atmatų, kurios yra cerio, didumo ir lantano oksidų mišinys, jau keleri metai vartojamas piroforiniams metalų lydiniams: „cerio geležis" — „uždegamasis metalas", mažais kiekiais — priedams elektros lanko žibių angliuose ir priemone prieš filokseras „perocitus".

Retosios žemės apibūdinamos sunkiu jų bazinių karbonatų, hidroksidų, fosfatų ir floridų tirpimu. Jų oksaltatai taip pat sunkiai tirpsta mineralų rūgštyse, ir tuo jie galima atskirti nuo kitų elementų. Pažymėtini tirpumo santykiai torio, cerio, praseodimio, neodimio ir lantano sulfatai, kurie žymiai lengviau tirpsta šaltame vandeny, negu šiltame. Augštoj temperatūroj visiškai išdžiovinti „bevandeniai krištolai? sulfatai labai lengvai tirpsta ledo vandeny, paskum iš šių persotintų tirpinių šaltyje iškrinta sulfatai. iš dalies kaipo oktohidratai, ir tada, tirpinius kaitinant, beveik viskas nusodinama tetrachidratų pavidalu. Šie ypatingos rūšies tirpumo santykiai taip pat išnaudojami techniškai retosioms žemėms atskirti ir valyti.

Dar tenka pabrėžti, kad dvigubi natrio ir kalio sulfatai reliatyviai gana sunkiai tirpsta.

Retosioms žemėms atskirti dažnai naudojamasi frakcijonuota pobūdingų dvigubų druskų ir kompleksinių organiškų junginių kristolizacija.

Didelę mokslinę reikšmę turi spalvotosios retosios žemės, būtent neodimis, praseodimis, samaris, europis, disprosis, erbis, holmis ir tulis, kurių junginiai ir tirpiniai rodo labai griežtus absorbcijos spektrus. Tikrindami spektroskopu, spektre pastebim atskiras, griežtai ribotas, juodas juostas, kurios pobūdingos kiekvienam šių elementų ir pagal kurias jis galima lengvai pažinti.

Toris, kurio atom. svor. 332,4, buvo surastas Berceliaus 1828 metais. Jis yra pirmykštis radijoaktingų elementų eilės elementas (žiūr. ten).

Toriui gauti monazito smėlys suskaidomas karštyje su koncentruota sieros rūgštimi, paskui ištirpinamas vandeny, ir toris atskiriamas nuo cerito žemių įvairiais metodais. Svarbiausias galutinis produktas yra torio nitratas $Th(NO_3)_4 . 6 H_2O$, kuris vartojamas dujinių („gazinių") žibių sieteliams gaminti. Tam tikslui jis turi būti gaminamas absoliutiškai švarus, nes priemaišos kenkia šviesai ir sietelių stiprumui. Sietelių pynimas (audimas) susideda iš kiniškos žolės — Romie — pluoštų arba dirbtinio šilko; jis mirkomas koncentruotame torio nitrato tirpiny, į kurį įdėta tiek cerio nitrato, kad 99 dalis ThO_2 atitinka 1 dalis CeO_2. Po džiovinimo apdirbama amonijaku. Pagamintas amonio nitratas išplaunamas, džiovinamas, formuojamas ir išdeginamas, kad šis jau paruoštas sietelis galima būtų transportuoti, jis mirkomas kolodžio tirpiny ir išdžiovinamas. Maži aliuminio ir berilio oksidų priedai padidina pelenų atsparumą.

Nernst'o žibė yra šviečiamasis elektros prietaisas, kuriame vietoj anglio yra įvairių retųjų žemių oksidai — duagiausia cirkonio ir itrio. Žibė (lempa) turi tą ypatybę, kad jos degamoji dalis turi būti iš anksto įkaitinta iki tam tikros temperatūros, kad ji praleistų srovę. Kai ši temperatūra kartą yra pasiekta, tai elektros srovei pasipriešinimas pats palaiko reikalingą kaitrumą. Vienodai energijos suvartojant, ši žibė duoda daugiau šviesos negu paprastoji anglio žibė, bet paskutiniu laiku ją beveik visiškai išstūmė voltramo žibė.

Ceris (atom. sv. 140,25); jo lydymosi taškas yra 623°. Ceris trivalentis ir keturiavalentis. Cerio dioksidas pastovesnis. Jis pasigamina, kaitinant cerio druskas ore. Grynas jis beveik bespalvis, bet jau labai mažos praseodimio oksido priemaišos jį daro rausvą, o didesnės — tamsiai rusvą. Iš cerio druskų pastovesnės trivalentės druskos. CeO_2, reaguodamas į druskos rūgštį, išskiria chlorą, ir H_2O_2 redukuoja cerio druskas.

Bespalvių rūgščių cerio (3) druskos bespalvės, o jų cerio (4) druskos yra nuo geltonų ligi raudonų. Grynam ceriui pagaminti ir atskirti nuo kitų retųjų žemių, naudojamasi keturia-

valenčio cerio druskomis, ypač frakcijonuota raudono, mažai tirpstančio cerio amonio nitrato kristalizacija.

Cerio metalas galima pagaminti bevandenio cerio chlorido lydymo elektrolizu.

Bet techniškai šiuo būdu gaunamas ne grynas cerio metalas, bet cerio, didijumo ir lantano mišinys tokiu santykiu, kaip monazite (mišras metalas). Mišrasis metalas sulydomas su bemaž 30% geležies ir tada sudaro piroforinį lydinį (uždegamasis metalas), kuris vartojamas ugniai išskelti ir t. t. Šis retųjų žemių pritaikinimas praktikai taip pat priklauso Auer'iui.

Pažymėtina cerio savybė sudaryti peroksido junginius. Taip antai, cerio karbonato tirpinys koncentruotame kalio karbonato tirpiny prijungia oro deguonį, ir čia pasigamina raudonai rusvas cerio peroksido junginys.

Neodimis sudaro raudonai fijoletines druskas, o **praseodimis — žalias.** Tirpinių absorbcijos spektrai beveik tiksliai komplementiniai, tad tinkamu kiekių santykiu sumaišytas abiejų druskų tirpinys turi pasirodyti bespalvis, tiksliau pasakius, grynai pilkas.

Praseodimio oksidas, įkaitintas ore, virsta PrO_2.

Pratimai.

1. Sustatykite lygtis: (a) koncentruotos sieros rūgšties veikimui alavo, (b) vandens veikimui alavo (2) chlorido, (c) aukso chloro vandenilio rūgšties veikimui alavo (2) chlorido (602 pusl.), (d) rūgščiame deguonies alavo (2) chlorido tirpiny, (e) švino oksalato susiskaidymui (608 pusl.), (f) švino monoksido veikimui acto rūgšties ir (g) reakcijai tarp švino monoksido ir švino acetato.

2. Prie kokios jonų vyksmų rūšies priklauso alavo (2) chloridų redukcijos reakcijos?

3. Kokie, gali būt, vyksmai vyksta tarp švino oksido ir druskos rūgšties?

4. Kaip pagaminami: (a) švino oksalatas (netirpstąs), (b) švino chloratas (tirpstąs)?

5. Kaip reikia rašyti keturiavalenčio švino sulfato formula: $Pb(SO_4)_2$, ar PbS_2O_8, ir ar ši druska santykiuoja su persieros rūgštimi ($H_2S_2O_8$)?

XL SKYRIUS.

Arsenas, Stibis, Bismutas.

Arseno, stibio ir bismuto elementai labai glaudžiai surišti su azotu ir fosforu ir kartu su šiais abiem elementais sudaro penktąją perijodinės sistėmos grupę. Arsenas (As, atom. sv. 74,96) sudaro stiprias rūgštis ir iš esmės dar turi metalojido savybes. Didėjant atominiam svoriui, pasireiškia metalinis pobūdis; stibis (Sb, atom. sv. 120,2) sudaro rūgštis ir bazes, o bismutas (Bi, atom. sv. 208,0) — tik bazes. Kiekvienas šių elementų sudaro dvi junginių eili, kuriose jis pasireiškia trivalenčiu ir penkiavalenčiu. Iš praskiestų rūgščių vandenilio jie neišstumia.

Arsenas As.

Chemiškieji elemento pažymiai. Arsenas jungiasi su vandeniliu, gamindamas junginį AsH_3. Su halogenais jis sudaro junginius tipo AsX_3, kurie vandens visiškai hidrolizuojami. Jo oksidai ir hidroksidai rūgštiniai. Druskos, išvestos iš rūgščių H_3AsO_3 ($As_2O_3 . 3H_2O$) ir $HAsO_2$($As_2O_3 . H_2O$), vadinamos ortoarsenitais ir metearsenitais. Daugelis druskų išvedamos iš arseno rūgščių H_3AsO_4,$H_4As_2O_7$ ir $HAsO_3$.

Pagal fosfatus (366 pusl.), šių rūgščių druskos vadinamos orto-, piro- ir meta-arsenatais. Sulfatų, nitratų ir karbonatų arsenas nesudaro. Šis elementas sudaro sulfarsenitinės rūgšties

ir sulfarsenato rūgšties druskas sudėties Na_3. AsS_3 (natrio ortosulfarsenitas) ir Na_3. AsS_4 natrio ortosulfarsenatas).

Kaikuriuose naturaliuosiuose sulfiduose, kaip antai pirite FeS_2 ir cinko apgavike . ZnS, dalį sieros pavaduoja arsenas, kuris tokiais atvejais pasireiškia dvivalenčiu elementu. Kai sulfidai turi daug arseno, formulos rašomos šitaip: $Fe [S,As]_2$ ir Zn [S,As].

Arsenas gamtoje ir jo pagaminimas. Gamtoje arsenas palaidas. Jo taip pat užtinkama junginy su daugeliu metalų, ypač arseno kolčedane FeAsS. Rečiau užtinkami abu arseno sulfidu — auripigmentas As_2S_3 ir realgaras As_2S_2 — ir oksidas Be to, arseno užtinkama As_2O_3 pavidalu kaikuriuose šaltiniuose, L e v i c'o ir R o n c e g n'o, Tirolyje.

Elementas gaunamas iš naturaliojo arseno arba arseno kolčedano, kaitinant be oro: FeAsS $\rightarrow$ FeS + As. Arsenas, turįs sieros rūdžių, deginamas oksiduojasi į arseno trioksidą, kuris dulkių pavidalu susirenka šaldytuvuose.

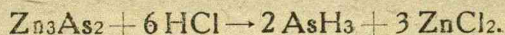
Fiziškosios savybės. Gastoje užtinkamas arsenas—plieno pilkumo spalvos, metalinės išvaizdos ir krištolinės lyties. Staiga atšaldžius arseno garus skystu oru, gaunama geltona modifikacija, kuri daugeliu savybių panaši į bespalvį fosforą; ji tirpsta sieros anglyje, fosforescuoja ore ir, kaip bespalvis fosforas, yra nepastovi modifikacija.

Arsenas garus (lakus); jis išgaruoja nesilydydamas (sublimuoja). Spaudžiamas jis lydosi 500° temperatūroj. Iš garų tankumo, nustatyto 644° temperatūroj, rasta, kad arseno G.M.V. (22,4 litrų 0° temperatūroj ir 760 mm.) yra 308,4. Su vienu chemišku svorio vienetu (35,46 gr.) chloro jungiasi 75 gr. arseno, ir tą patį chloro kiekį randame jo chloro junginio garų grammolekuliniam tūryje (G.M.V.). Šis dydis reiškia mažiausią kiekvieno garaus arseno junginio G.M.V. svorį ir todėl primtas atominiu svoriu. Dydis 308,4 beveik lygus 4×75 (=300); tad arseno garų formula 644° temperatūroj yra As_4. 1700° temperatūroj vyksta disocijacija, ir arseno formula yra As_2 (palyg. 139 pusl.).

Chemiškosios savybės ir pritaikinimas. Laisvasis elementas dega ore, gamindamas kietą trioksidą As_2O_3. Jis betarpiškai jungiasi su halogenais, siera ir daugeliu kitų metalų. Kaitinant su azoto rūgštimi, chloro vandeniu ar kitais stipriais oksiduotojais, arsenas oksiduojasi tokiu pat būdu, kaip ir fosforas, ir sudaro arsenato rūgštį H_3AsO_4.

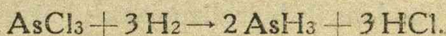
Arsenas vartojamas švino lydiniams kietinti (šratams). Arsenitinė rūgštis ir organiškieji arseno junginiai medicinoje yra svarbios gydymo priemonės. Dėl didelio jų nuodingumo arseno junginiai buvo vartojami pelėms ir žiurkėms naikinti. Arsenitine rūgštimi taip pat naudojamasi stiklo spalvai pašalinti. Arseninės rūgšties varis yra gražus žalias dažas, o arseno sulfidai yra dažai —nuo geltonų ligi geltonai raudonų.

Arseno vandenilis AsH_3. Šis junginys savo sudėtimi ir kaip kuriais savo gaminimo metodais analogiškas amonijakui ir fosforo vandeniliui. Arsenas ir cinkas galima sulydyti tokiu santykiu, kad pasigamintų Zn_3As_2; šis produktas, veikiamas praskiesta druskos rūgštimi, išskiria gryną arseno vandenilį, panašiai, kaip kalcio fosfidas, veikiamas vandens arba praskiestų rūgščių, pagamina fosforo vandenilį:



$$Zn_3As_2 + 6HCl \rightarrow 2AsH_3 + 3ZnCl_2.$$

Arseno vandenilis taip pat susidaro, veikiant vandeniliui in statu nascendi (palyg. 328 pusl.) tirpstančius arseno junginius, kaip antai arseno chloridą $AsCl_3$ arba arseno rūgštį. Cinku iš druskos rūgšties išskiriamas vandenilis, kuris veikia arseno junginio tirpinį.



$$AsCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2AsH_3 + 3HCl.$$

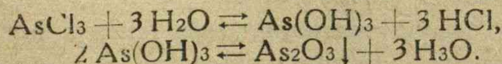
Žinoma, šiuo metodu negaunama gryno arseno vandenilio, nes išsiskiriančiosiose dujose yra daug palaido vandenilio. Norint gauti gryną arseno vandenilį, dujų mišinys leidžiamas pro U pavidalo vamzdį, patalpintą skystame ore. Arseno vandenilis (virimo taškas 55°) susikondensuoja į bespalvį skystį.

Arseno vandenilis dega melsva liepsna, gamindamas vandenį ir arsenitinės rūgšties garus ($2AsH_3 + 3O_2 \rightarrow 3\,H_2O + As_2O$); tos pačios medžiagos taip pat susidaro, degant vandeniliui, turinčiam arseno vandenilio. Kadangi arseno vandenilis kaitinamas lengvai skaidosi savo sudedamosiomis dalimis (palyg. 170 pusl.), tai palaido arseno garai yra vandenilio liepsnos viduje. Šis arsenas galima sutirštinti rusvos metalinės dėmės pavidalu, laikant liepsnoje baltą, šaltą purpulinę (parcelelininę) šukę. Pasigaminusi dėmė labai aiškiai matoma net ir tada, kai į generatorių įdedami tik pėdsakai arseno junginio. Šis bandymas — **Marš'o reakcija** — yra labai jautrus metodas arsenui įrodyti betkokiame junginy. Tiktai stibio junginiai rodo panašią reakciją (žiūr. stibio vandenilio). Šiam bandymui daryti, generatorius sujungiamas su sunkiai tirpstančio stiklo vamzdžiu, kuris kaitinamas Bunzeno liepsna netoli generatoriaus. Arsenas nusėda tamsaus blizgančio žiedo pavidalu greta pakaitintos vietos. Vandeniliui pagaminti reikia imti tam tyčia išvalyto cinko, nes paprastajame cinke visada būna arseno pėdsakų. Tad, norint apsisaugoti nuo suklydimų, reikia iš pradžių atskiru bandymu įsitikinti, kad vandenilyje visai nėra arseno.

Arseno vandenilis labai nuodingas; nemaža jo įkvėpus, galima gyvybės netekti. Jis skiriasi nuo amonijako labiau negu fosforo vandenilis, nes jis nereaguoja į rūgštis ir net betarpiškai nesijungia su vandenilio halogenų junginiais.

Arseno junginiai su halogenais. Iš arseno pentahalogenų junginių yra žinomi pentafloridas ir pentachloridas. Trifloridas AsF_3 ir trichloridas $AsCl_3$ skysti; tribromidas $AsBr_3$ ir trijodidas AsJ_3 kieti.

Arseno trichloridas lengvai susidaro smarkia reakcija, veikiant chlorui arseną. Jis yra bespalvis skystis, verdąs 130° temperatūroj. Vandens jis hidrolizuojamas į arsenitinę ir druskos rūgštį. Šis vyksmas visai atitinka vandens veikimą fosforo chloridų (365 pusl), bet arsenitinė rūgštis nustoja beveik viso vandens ir pagamina sunkiai tirpstantį anhidridą:



$$AsCl_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows As(OH)_3 + 3\,HCl,$$
$$2\,As(OH)_3 \rightleftarrows As_2O_3\downarrow + 3\,H_3O.$$

Tačiau, ši reakcija žymiai skiriasi nuo fosforo chloridų hidrolizo tuo, kad ji apverčiama, ir arseno trioksidas tirpsta druskos rūgštyje, gamindamas arseno chloridą. Virinant šį tirpinį, arseno trichloridas išsiskiria kartu su druskos rūgštimi (vir. taškas 110°; palyg. 108 pusl.); tuo chemiškame analize naudojamasi arsenui nuo kitų medžiagų atskirti.

Arseno deguonies junginiai. Arsenas sudaro du oksidu — trioksidą As_2O_3 ir pentoksidą As_2O_5. Trioksidas, vadinamas „aršeniku" (arba žiurkžolėmis), pasigamina, degant arsenui ore ir deginant aršeniko rūdis (622 pusl.). Komercijos tikslams arseno trioksidas valomas, sublimuojant cilindriškuose induose. Grynasis junginys (trioksidas) nusėda viršutinėj indo dalyj stiklinės masės pavidalu ir lėtai pereina iš amorfinės lyties į krištolinę. Jo garų tankumas atitinka formulą As_4O_6, bet ir paprastesnė formula gerai išreiškia chemiškąsias jo savybes.

Trioksidas mažai tetirpsta vandeny (0,3 : 100); be to, vyksta antrasis augščiau nurodytųjų lygčių vyksmas priešinga kryptimi. Kaip paprastai esti, nepastovioji amorfinė modifikacija lengviau tirpsta (1 : 100). Verdančiame vandeny tirpumas žymiai didesnis (11,5 : 100), bet pusiausvyra nusistato lėtai. Su koncentruota sieros rūgštimi trioksidas sudaro sulfatą; iš to išeina, kad jis turi bazines savybes. Veikiant vandeniu, šis sulfatas susiskaido į oksidą ir sieros rūgštį. Kaitinant su angliu vamzdyje, oksidas redukuojamas į arseną, ir sudyląs (išgaruojąs) elementas nusėda šaltoje vamzdžio dalyje. Aršenikas yra stiprūs nuodai.

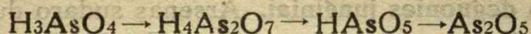
Pentoksidas yra baltas krištolinis junginys, susidarąs kaitinant arsenato rūgštį:



$$2\,H_3AsO_4 \rightarrow As_2O_5 + 3\,H_2O.$$

Stipriai kaitinant, pentoksidas nustoja dalies savo deguonies ir virsta trioksidu. Dėl šio pentoksido nepastovumo, jo negalima gauti, kaip fosforo pentoksido, tiesioginiu deguonies sujungimu su trioksidu.

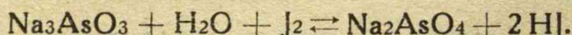
Arsenato rūgštys. Oksiduojant arseną arba arsenitinę rūgštį koncentruota azoto rūgštimi ar chloru ir vandeniu, susidaro **arsenato rūgštis.** Ji yaa kieta, lydantisi ore masė, ortofosforo rūgštį atitinkančios sudėties. Kaitinama, ji pamažėl nustoja vandens; potam iš pradžių susidaro piroarseno rūgštis, paskum metaarseno rūgštis ir galiausiai pentoksidas. Šių junginių tarpusavio santykiai (palyg. 367 pusl.) išreiškiami šiomis formulomis:



$$H_3AsO_4 \rightarrow H_4As_2O_7 \rightarrow HAsO_5 \rightarrow As_2O_5$$

Tačiau šios rūgštys skiriasi nuo atitinkamų fosforo rūgščių tuo, kad, tirpdamos vandeny, tuoj pareina į ortorūgštį. Taip pat kaitinant nepavyksta metafosforo rūgšties paversti į pentoksidą. Arseno rūgščių žinoma daug druskų; savo savybėmis jos analogiškos fosforo rūgšties druskoms. Įsidėmėtinas rausvai rusvas sidabro ortoarsenatas Ag_3AsO_4 ir baltasis $MgNH_4AsO_4$. Šiedvi druski vandeny sunkiai tirpsta.

Arsenitinė rūgštis H_3AsO_3, kaip sulfitinė rūgštis ir anglio rūgštis, žinoma vien kaipo anhidridas — arseno trioksidas. Tai yra tribazinė rūgštis. Metaarsenitai išvedami iš rūgšties $HAsO_2$. Kalio ir natrio arsenitai, K_3AsO_3 ir Na_3AsO_3 gaunami, tirpinant arseno trioksidą šarmų hidroksiduose. Kitų metalų arsenitai sunkiai tirpsta vandeny ir gaunami nusodinimo būdu. Vario arsenitai yra žvangučių žalumynų ir Paryžiaus žalumynų vardais žinomi dažai. Aršeniko dažai nors ir pasižymi savo gražumu, bet išmušalams labai pavojingi. Nusinuodijus aršeniku, duodama priešnuodžiais tik nusodinto geležies hidroksido, arba magnio hidroksido, kurie su arsenitine rūgštimi sudaro netirpstančius arsenitus. Arsenitinių rūgščių druskos lengvai oksiduojasi ir virsta arsenato rūgščių druskomis. Titruoto jodo tirpinio veikimas natrio arsenito taikinamas tūrio analize:

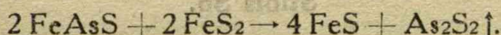


$$Na_3AsO_3 + H_2O + J_2 \rightleftarrows Na_2AsO_4 + 2\,HJ.$$

Arseno sulfidai. Žinomi trys arseno sulfidai: As_2S_5, As_2S_3, As_2S_2. Arseno pentasulfidas gaunamas geltonų miltelių pavidalu, skaidant sulfoarsenatus (žiūr. žemiau); jis taip pat susidaro, leidžiant sieros vandenilį į arseno rūgšties tirpinį koncentruotoje druskos rūgštyje. Paskutinė reakcija, matyti, rodo, kad tirpiny yra jonas $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, susidaręs iš $AsCl_5$.

Arseno trisulfidas As_2S_3 užtinkamas gamtoje auripigmento pavidalu ir buvo seniau vartojamas geltonais dažais. „Aršeniko" vardas yra kilęs iš graikiško šio mineralo pavadinimo (ἀρσενὶκον). Arseno trisulfidas susidaro citrinos geltonumo nuosėdų pavidalu, leidžiant sieros vandenilį į arsenitinės rūgšties tirpinį. Dažnai nuosėdos pasirodo tik po ilgesnio laiko, nes pirmiau pasigamina geltonas kolojidinis sulfido tirpinys. Sulfidas gana pastovus, jei tirpinys laisvas nuo elektrolitų. H_2S perteklius pašalinamas, leidžiant pro tirpinį vandenilio dujas. Elektrolitai nusodina As_2S_3 kuokštų pavidalu (žiūr. 424 pusl.).

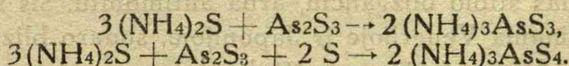
Realgaras As_2S_2 yra naturalus oranžiškai raudonos spalvos sulfidas. Jis taip pat gaunamas dirbtiniu būdu, sublimuojant arseninio kolčedano ir pirito mišinį:



$$2\,FeAsS + 2\,FeS_2 \rightarrow 4\,FeS + As_2S_2\uparrow.$$

Jis dega deguonyje, gamindamas arsenitinę rūgštį ir sieros dioksidą, ir kalio nitrato ir sieros mišinys vartojamas „bengališkajai šviesai".

Sulfoarsenitai ir sulfoarsenatai. Arseno sulfidai tirpsta šarmų sulfiduose, kaip ir alavo sulfidai (605 pusl.), gamindami tirpstančius kompleksinius sulfidus. Arseno sulfidas su bespalviu amonio sulfidu sudaro amonio sulfoarsenitą, o su geltonuoju — pagamina amonio sulfoarsenatą:



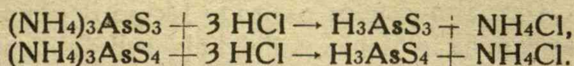
$$3\,(NH_4)_2S + As_2S_3 \rightarrow 2\,(NH_4)_3AsS_3,$$
$$3\,(NH_4)_2S + As_2S_3 + 2\,S \rightarrow 2\,(NH_4)_3AsS_4.$$

Proustitas (538 pusl.) yra naturalus sidabro sulfarsenitas.

Be to, yra žinomi dar metasulfoarsenitai, ir taip pat pirobei meta-sulfoarsenitai, kurių formulos KAs_2, $K_4As_2S_7$ ir $KAsS_3$ ir kurių pasigaminimas pareina nuo tirpinio koncentracijos. Tad sulfojunginiai savo sudėtimi atitinka deguonies rūgštis.

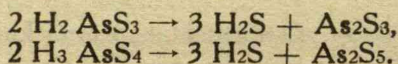
Arseno sulfidų sieros šarmuose tirpimo savybe naudojamasi analize (palyg. 567 pusl.).

Jonai As S_3''' ir As S_4''' sudaro su vandenilio jonais atitinkamas disocijuotas sulforūgštis:



$$(NH_4)_3AsS_3 + 3\ HCl \rightarrow H_3AsS_3 + NH_4Cl,$$
$$(NH_4)_3AsS_4 + 3\ HCl \rightarrow H_3AsS_4 + NH_4Cl.$$

Tačiau šios sulforūgštys nepastovios ir tuoj skaidosi į sieros vandenilį ir arseno sulfidus, iškrintančius geltonų nuosėdų pavidalu:



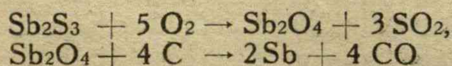
$$2\ H_2\ AsS_3 \rightarrow 3\ H_2S + As_2S_3,$$
$$2\ H_3\ AsS_4 \rightarrow 3\ H_2S + As_2S_5.$$

Stibis Sb.

Chemiškieji elemento pažymiai. Stibis sudaro, kaip ir arsenas, vandenilio junginį SbH_3 ir halogenų junginių formulas SbX_3 ir SbX_5. Antrieji lengvai hidrolizuojami vandens; bet šaltame vandeny hidrolizas nėra visiškas. Oksidas Sb_2O_3 yra kartu bazinis ir silpnai rūgštinis, o oksidas Sb_2O_5 yra rūgšties anhidridas. Išskyrus druskas, išvedamas iš oksido Sb_2O_3, pav. $Sb_2(SO_4)_3$, stibio junginiai savo sudėtimi atitinka arseno junginius. Šis elementas sudaro kompleksinius sulfidus, panašius į arseno sulfidus.

Stibis gamtoje ir jo pagaminimas. Palaido stibio gamtoje visai maža. Ypač jis užtinkamas pavidalu juodo trisulfido Sb_2S_3, kuris vadinamas stibio blizgančiu, arba antimonitu. Šis mineralas, kurio užeinama Vengrijoje ir Japonijoje, sudaro blizgančius prizminius rombinės sistėmos krištolus.

Stibio blizgutis deginamas ore, ir susidaręs baltas oksidas redukuojamas, stipriai kaitinant su angliu:



$$Sb_2S_3 + 5\ O_2 \rightarrow Sb_2O_4 + 3\ SO_2,$$
$$Sb_2O_4 + 4\ C \rightarrow 2Sb + 4\ CO$$

arba jis lydomas su geležimi:



$$Sb_2S_3 + 3\,Fe \rightarrow 2Sb + 3\,FeS.$$

Savybės. Stibis yra baltas krištolinis metalas. Jis trapus ir lengvai sutrinamas. Jis lydosi 630° temperatūroj. Jo garų tankumas 1640° temperatūroj atitinka formulą Sb_2, o žemesnėj temperatūroj — Sb_4. Iš stibio parengiami lydiniai spaustuvių spaudmenims (tipografijos šriftui), stereotipiškam bei britaniškam metalui (žiūr. ten). Stibio lydiniai sukietėdami išsiplečia ir todėl gamina labai ryškiai apibrėžtus liejinius.

Šis elementas betarpiškai jungiasi su halogenais. Paprastoj temperatūroj jis nesioksiduoja ore, bet kaitinamas sudega į trioksidą Sb_2O_3 arba į augštesnį oksidą Sb_2O_4.. Azoto rūgštis jį oksiduoja į trioksidą arba stibiato rūgštį (H_3SbO_4), pareinamai nuo azoto rūgšties koncentracijos ir bandymo temperatūros. Su koncentruota sieros rūgštimi jis sudaro sulfatą $Sb_2(SO_4)_3$.

Pritaikinimas. Stibis yra sudedamoji dalis lydinių, kietojo švino, raidžių metalo ir t. t. Stibio sulfidai vartojami dažais ir kaučiukui vulkanizuoti.

Kompleksinės vyno rūgšties stibio druskos vartojamos vėmimui sužadinti; šios ir kitos stibio druskos, kaip ir dvigubi floridai ir oksalatai, vartojamos taip pat beicais dažyklose.

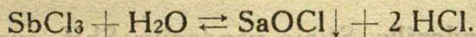
Stibio vandenilis. Stibio vandenilis SbH_3 susidaro, cinkui ir druskos rūgščiai veikiant tirpstantį stibio junginį. Praskiestai šaltai druskos rūgščiai stibio ir magnio lydinį (1 : 1) veikiant, gaunamas vandenilio ir stibio vandenilio mišinys, turįs apie 11,5% (tūrio atžvilgiu) antrojo. Dujos iš mišinio atskiriamos, šaldant skystame ore, kuriame stibio vandenilis susikondensuoja į skystį, kuris verda — 18° ir sušąla — 91,5° temperatūrose. Stibio vandenilis disocijuoja lengviau negu arseno vandenilis, ir sudaro stibio dėmę, jei įdėsime į šių dujų liepsną purpulinę (parcelenínę) šukę arba leisime jas pro įkaitintą vam-

zdį. Taigi, stibio vandenilio savybės visais atžvilgiais primena arseno vandenilio savybes.

Marš'o reakcija gautos arseno ir stibio dėmės galima lengvai atskirti visa eile pobūdingų ypatybių. Arseno dėmės rusvos, blizgančios ir garios (lakios), o stibio dėmės — juodos, kaip suodžiai, ir negaruoja Bunzeno liepsnos temperatūroj. Arseno dėmės, skirtingai nuo stibio dėmių, tirpsta atskiestoj azoto rūgštyj. Jos taip pat tirpsta šviežiame chloro kalkių tirpiny, gamindamos kalcio chloridą ir arseno rūgštį, o stibio dėmės jo neveikiamos. Geltonojo amonio sulfido tirpinys vos veikia arseno dėmes, o stibio dėmės jame lengvai tirpsta, gamindamos amonio sulfostibijatą. Kitas skirtumas tarp arseno vandenilio ir stibio vandenilio yra skirtingas jų veikimas sidabro nitrato tirpinio. Stibio vandenilis nusodina sidabro stibidą Ag_3Sb, ir tirpiny stibio nelieka. Arseno vandenilis, priešingai, nusodina metalinį sidabrą,ir arsenas tirpsta, gamindamas arsenitinę rūgštį.

Stibio halogenų junginiai. Stibis sudaro trichloridą ir pentachloridą. Be to, žinomi jo tribromidas, trijodidas, trifloridas ir pentafloridas.

Stibio trichloridas $SbCl_3$ gaunamas, betarpiškai jungiant elementus. Jis sudaro didelius, minkštus krištolus ir paprastai vadinamas „stibio sviestu". Jis lydosi 73° ir verda 223° temperatūrose. Su vandeniu sudaro baltas bazinių druskų nuosėdas; druskų sudėtis pareina nuo vandens kiekio; imant mažai vandens, nuosėdos būna stibio oksichlorido sudėties:



$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SaOCl \downarrow + 2\ HCl.$$

Su daugiau vandens gaunama nebetokių chloringų produktų, kaip antai $Sb_4O_5Cl_2 (= 2SbOCl. Sb_2O_3)$. Verdąs vanduo iš nuosėdų atima visą chlorą, ir pasigamina oksidas. Bet druskos rūgščiai esant, vyksmas nėra pilnas, nes, atvirkščiai, iš stibio oksido ir chloro vandenilio rūgšties gaunamas skaidrus stibio trichlorido tirpinys, iš kurio, praskiedžiant vandeniu, vėl iškrinta oksichloridas.

Stibio pentachloridas $SbCl_5$ gaminamas, leidžiant chlorą pro stibio trichloridą. Jo lydymosi taškas — 6°, o virimo taškas 140°. Ore jis labai rūksta, nes oro drėgmės hidrolizuojamas.

Stibio floridas SbF su floridais ir su kitomis druskomis, kaip antai, su chloridais ir sulfatais, sudaro dvigubus junginius, kurie vartojami stibio beicais (mirkalais).

Žinomas taip pat stibio pentafloridas ir jo tri-bei penta-bromidas.

Stibio oksidai. Žinomi trys stibio oksidai: stibio trioksidas Sb_2O_3, stibio pentoksidas Sb_2O_5 ir tarpinis oksidas Sb_2O_4. **Stibio trioksidas** Sb_2O_3 gaunamas, oksiduojant stibį azoto rūgštimi arba sudeginant stibį pakankamame deguonies kieky. Tai yra balta medžiaga, kuri vandeny netirpsta. Jis labai bazinio pobūdžio ir su daugeliu rūgščių sudaro stibio druskas. **Stibio pentoksidas** Sb_2O_5 yra geltoni, amorfiniai milteliai, kurie pagaminami stibio rūgštį kaitinant. Lydant stibio pentoksidą su šarmais,gaunamos stibijato rūgšties druskos.Oksidas Sb_2O_4 susidaro, stibį ar stibijatus kaitinant deguonyje arba stibio pentoksidą kaitinant. Jis pastoviausias iš visų trijų oksidų; nesudaro nei rūgščių, nei bazių, ir gali būti laikomas stibio stibijatu $SbSbO_4$.

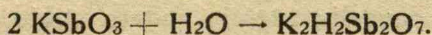
Trioksido hidratas $Sb(OH)_3$, susidaro baltų nuosėdų pavidalu, įdėjus vemiamojo vyno akmens į praskiestą sieros rūgštį (žiūr. žemiau). Jis netirpsta ir, nustodamas vandens, lengvai pereina į trioksidą.

Trioksidas sudaro su kalio ir natrio hidroksidu tirpstančius stibitus, bet šie vandens stipriai hidrolizuojami ir negali būti išskirti kieti.

Stibio druskos. Nitratas $Sb(NO_3)_3$ ir **sulfatas** $Sb_2(SO_4)_3$ pagaminami, trioksidui veikiant atitinkamai azoto ar sieros rūgštį. Jie sudaro su vandeniu bazines druskas, kaip antai $(SbO)_2SO_4(=Sb_2O_2SO_4)$, kurie kaip SbOCl, išvedami iš hidroksido SbO(OH). Kaitinant trioksidą su kalio bitartrato $KHC_4H_4O_6$ tirpiniu, susidaro baz. druska $K(SbO)C_4H_4O_6.1/2H_2O$,

vadinama **vemiamuoju vyno akmeniu.** Tai yra balta, tirpstanti vandeny, krištolinė masė, vartojama medicinoje. Vienavalentė grupė SbOI vadinama stibilu, ir augščiau minėtieji baziniai junginiai dažnai vadinami stibilo junginiais.

Stibijato rūgštis. Smarkiai oksiduojant stibį azoto rūgštim, arba visiškai suskaidant pentachloridą vandeniu, gaunamas baltas, netirpstąs vandeny junginys, kuris maždaug atitinka sudėtį H_3SbO_4 ir tirpsta kalio šarme. Tačiau, pasigaminusios druskos išvedamos ne iš ortorūgšties, o iš piro-ir meta-rūgšties. Taip antai, sulydant stibį su salietra, pasigamina **kalio metastibijatas** $KSbO_3$. Ištirpinus šią druską vandeny, susidaro rūgščiojo pirostibijato tirpinys:



$$2\,KSbO_3 + H_2O \rightarrow K_2H_2Sb_2O_7.$$

Šis tirpinys nusodina iš stipraus natrio druskos tirpinio natrio **pirostibijatą** $Na_2H_2Sb_2O_7$. Jis taip pat pasigamina iš natrio šarmo ir stibio rūgšties ir yra vienas sunkiai tirpstančių natrio druskų.

Natrio metastibijatas vartojamas drumsčiamąja priemone stiklui, emaliui ir t. t. Jis parduodamas l e u k o n i n o vardu.

Stibio sulfidai. Žinomi du stibio sulfidu: stibio trisulfidas Sb_2S_3 ir stibio pentasulfidas Sb_2S_5. Stibio **trisulfido, stibio** blizgučio, užeinama gamtoje juodų, rombinių krištolų pavidalu. Sieros vandenilis nusodina iš stibio druskų tirpinių stibio trisulfidą oranžiškai raudonų miltelių pavidalu, kurie išlydyti įgauna stibio blizgučio išvaizdą:

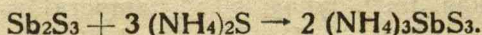


$$2\,SbCl_3 + 3\,H_2S \rightleftarrows Sb_2S_3\downarrow + 6\,HCl.$$

Druskos rūgštis ištirpina stibio trisulfidą, ir reakcija vyksta priešinga kryptimi. Kaip kadmio sulfidas, taip ir šis sulfidas iškrinta tik iš silpnai rūgštaus tirpinio.

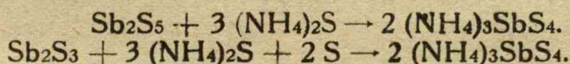
Stibio **pentasulfidas** gaunamas suskaidant sulfostibijatą (žiūr. žemiau). Iš išvaizdos jis panašus į stibio trisulfidą, ir pakaitintas lengvai skaidosi į stibio trisulfidą ir laisvą sierą. Jis vartojamas kaučiukui vulkanizuoti.

Sulfostibitai ir sulfostibijatai. Stibio sulfidai šarmų sulfidų atžvilgiu elgiasi taip, kaip ir arseno sulfidai. Stibio trisulfidas sunkiai tirpsta bespalviame amonio sulfide, gamindamas nepastovų amonio sulfostibitą:



$$Sb_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S \rightarrow 2\,(NH_4)_3SbS_3.$$

Su geltonu amonio sulfidu ar su stibio pentasulfidu reakcija vyksta lengviau, ir pasigamina amonio sulfostibijatas:



$$Sb_2S_5 + 3\,(NH_4)_2S \rightarrow 2\,(NH_4)_3SbS_4.$$
$$Sb_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S + 2\,S \rightarrow 2\,(NH_4)_3SbS_4.$$

Žinomiausias šios grupės junginys yra Šlipp'o druska $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$. Pirargiritas Ag_3SbS_3 (528 pusl.) yra naturalus sulfostibitas.

Rūgštys suskaido sulfostibijatus, ir kadangi laisvoji sulfostibijato rūgštis nepastovi, tai tuoj nusėda stibio pentasulfidas (žiūr. prie arseno, 621 pusl.).

BISMUTAS Bi.

Chemiškieji elemento pažymiai. Bismutas nesudaro pastovių vandenilio junginių. Jo halogenų junginiai, sudėties BiX_3, hidrolizuojami vandens ir sudaro bazines druskas. Oksidas Bi_2O_3 bazinis, kitas oksidas Bi_2O_5 taip pat ne rūgštinis Bismutas sudaro karbonatą, nitratą, sulfatą, fosfatą ir kitas druskas. Visuose šiuose junginiuose jis trivalentis. Jis nesudaro tirpstančių kompleksinių sulfidų.

Bismutas gamtoje ir fiziškosios jo savybės. Šis elementas gamtoje palaidas, be to, randamas taip pat trioksido Bi_2O_3 ir trisulfido Bi_2S_3 pavidalais. Jis yra blizgąs, trapus metalas su rausvu paviršiaus blizgesiu. Jis lydosi 270° temperatūroj. Jo garų tankumas 1600—1700° temperatūroj mažėlesnis už tankumą, atitinkantį formulą Bi_2.

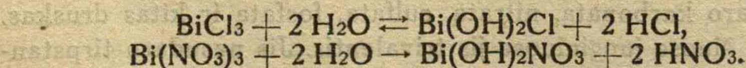
Bismuto mišiniai su kitais metalais, turinčiais žemą lydymosi tašką, lydosi žemesnėj temperatūroj negu atskiri metalai; kaip žinome, tirpinys lydosi žemesnėj temperatūroj negu tirpiklis (103 pusl.) Taip antai, Wood'o metalas, susidedąs iš 4 dalių bismuto (lydymosi taškas 270°), 2 dalių švino (lydymosi taškas 327°) 1 dalies alavo (lydymosi taškas 232°) ir 1 dalies kadmio (lydymosi taškas 321°), lydosi 60,5°, temperatūroj, taigi, daug žemiau vandens virimo taško. Panašūs lydiniai vartojami saugomiesiems vožtuvams (klapanams) gariniuose katiluose ir chemijos laboratorijose tynėms pripildyti, kuriose reikia palaikyti pastovi temperatūra.

Bismuto junginiai vartojami žarnų ligoms ir žaizdoms nuo nudegimo gydyti.

Chemiškosios savybės. Bismutas ore nesioksiduoja, bet stipriai kaitinamas sudega į trioksidą. Su halogenais jis sudaro floro, chloro, bromo ir jodo junginius, kuriuose jis trivalentis. Bismutas ir bismuto trioksidas tirpsta daugume rūgščių, gamindamas druskas.

Oksidai. Be bazinio trioksido, kuris yra geltoni milteliai ir gaminamas oksiduojant metalą arba kaitinant nitratą, žinomi dar trys kiti oksidai BiO, Bi_2O_4 ir Bi_2O_5. Šie oksidai neturi nei griežtai rūgštinio, nei bazinio pobūdžio.

Bismuto druskos. Tirpdamos vandeny, bismuto druskos skaidosi taip, kaip stibio druskos. Šios reakcijos apverčiamos: rūgšties pertekliuj bazinės druskos tirpsta. Besiskaidant **chloridui** $BiCl_3 . H_2O$ ir **nitratui** $Bi(NO_3)_3 . 5\,H_2O$, vyksta šie vyksmai:



$$BiCl_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Bi(OH)_2Cl + 2\,HCl,$$
$$Bi(NO_3)_3 + 2\,H_2O \rightarrow Bi(OH)_2NO_3 + 2\,HNO_3.$$

Bazinis chloridas džiovinamas nustoja molekulos vandens ir pereina į **oksichloridą** BiOCl. Bismuto oksinitratas vartojamas medicinoje „bismuthum subnitricum" vardu.

Nors bismutas sudaro bespalvį joną $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ ir šia savo ypatybe artimas metalams, tačiau, panašiai, kaip daugelis kitų metalų, jis taip pat giminingas metalojidams tuo, kad jo druskos iš dalies hidrolizuojamos vandens.

Bismutas sudaro **trisulfidą** Bi_2S_3, kuris galima pagaminti betarpiškai jungiant elementus arba, sieros vandeniui veikiant bismuto druskas:



$$2\,BiCl_3 + 3\,H_2S \rightarrow Bi_2S_3\downarrow + 6\,HCl.$$

Bismuto trisulfidas yra juodos netirpstančios nuosėdos, kurios vis dėlto tirpsta dideliame druskos rūgšties kieky. Amonio sulfido ir kalio sulfido tirpinių jis neištirpinamas ir šiuo atžvilgiu skiriasi nuo arseno ir stibio.

Grupės apžvalga.

Palygindami azoto grupės elementus, surasime tuos pačius bendrus taisyklingumus, su kuriais jau esame susidūrę, svarstydami kitas perijodinės sistėmos grupes.

Atominiam svoriui didėjant, fiziškosios elementų savybės pamažėl keičiasi. Azotas yra dujos, kurios, pakankamai atšaldytos, sukietėja į baltą, kietą medžiagą; fosforas yra balta arba raudona medžiaga ,o arsenas, stibis ir bismutas turi metalinę išvaizdą. Pirmas šios grupės elementas betarpiškai jungiasi su vandeniliu, kiti trys elementai sudaro hidritus (vandenilio junginius) tik netiesioginiu būdu, o pastarasis (bismutas) visai nesijungia su vandeniliu. Azoto hidridas sudaro su vandeniu bazę, kitų elementų hidridai šios ypatybės neturi. Amonijakas sudaro druskas su visomis rūgštimis; fosforo vandenilis reaguoja tik į halogenų vandenilius, o kiti hidridai visai nesijungia su rūgštimis. Azotas ir fosforas nesudaro teigiamų jonų ir todėl nepa-

gamina jokių druskų. Arsenas sudaro trivalentį teigiamą joną, kuris, tačiau, randamas tik junginy su halogenais. Jis nesudaro normalių sulfatų, nitratų arba kitų druskų. Stibis ir bismutas sudaro teigiamus trivalenčius jonus. Tačiau, stibio sulfatai, nitratai ir kiti jo junginiai, vandens lengvai suskaidomi, ir tada nusėda hidroksidas. Antra, bismuto druskos su vandeniu tik sunkiai sudaro grynus hidroksidus, nors jos lengvai hidrolizuojamos į bazines druskas.

Azoto ir fosforo halogenų junginiai visiškai hidrolizuojami vandens ir nėra pastovūs net halogeno vandenilio rūgšties perteklių. Stibio ir bismuto halogenų junginiai šalto vandens nevisiškai hidrolizuojami.

Azotas sudaro penkius įvairius oksidus, t. y. daugiau negu betkuris kitas šios grupės elementas. Kiekvienu atveju mes kreipiame savo akis į du oksidu, būtent: į trioksidą ir pentoksidą. Šiedu oksidai rūgštiniai, būdami azoto rūgšties bei azotinės rūgšties anhidridai. Ir fosforo oksidas ir pentoksidas taip pat yra rūgščių anhidridai. Arseno trioksidas halogenų vandenilių rūgščių atžvilgiu bazinis, ir todėl yra pirmas bazinis oksidas šioje grupėje, o pentoksidas rūgštinis. Stibio trioksidas itin bazinio pobūdžio, nors jis turi ir silpnas rūgštines savybes. Pentoksidas rūgštinio pobūdžio. Bismuto trioksidas išimtinai bazinis, o paprastų jo pentoksido darinių nežinoma. Bismutas sudaro dar junginį $BiF_5 . 3 KF$.

Analizinės arseno, stibio ir bismuto reakcijos. Tirpiniuose šie trys elementai dažniausiai sudaro šias jonų rūšis: $As^{\cdots}$ $Sb^{\cdots}$ $Bi^{\cdots}$, AsO_4 ir AsO_3'''. Teigiamosios trys jonų rūšys su sieros vandeniliu sudaro sunkiai tirpstančius sulfidus, kurių praskiestos rūgštys neveikia. Arseno ir stibio sulfidai galima atskirti nuo bismuto sulfido, tirpinant geltoname amonio sulfide. Jonas AsO_4''' galima pažinti pagal nuosėdas, kurias jis sudaro su sidarbo druskomis ir pagal $MgNH_4AsO_4$, pasigaminimą, o arsenito jonas AsO_3''' — pagal redukuojantį veikimą. Marš'o reakcija galima pažinti arseno ir stibio junginių buvimo pėdsakai ir ypatingomis reakcijomis jie vienas nuo kito atskirti. Arseno deguonies junginiai, kaitinami su angliu, duoda garų (lakų) arseno sublimatą, atrodo kaip metalas.

Vanadis, Nijobis, Tantalas.

Iš šių trijų retų elementų **vanadis**, palyginti, labiausiai paplitęs. Po truputį jo yr daugely geležies rūdžių, bauksituose, be to, įvairios sudėties vanadatų pavidalu, iš kurių žinomiausias vanadinitas; pastarasis yra švino vanadatas, ir karnotitas, kuris yra urano vanadinatas. Vanadato yra žinomi junginiai, kurie išvedami iš dvi-, tri-, keturia- ir penkia-valenčio elemento. Surasti gamtoje naturalieji vanadatai, lydant su soda ir natrio nitratu, verčiami į natrio vanadatą, kuris vandeniu ištraukiamas iš lydinio. Iš šio tirpinio kietas amonio chloridas nusodina amonio metavanadatą, kuris sunkiai tirpsta koncentruotame amonio chlorido tirpiny. Amonio metavanadatą pakaitinus, susidaro vanadžio pentoksidas V_2O_5, rausvai geltonų miltelių pavidalu. Šis oksidas sudaro su bazėmis vanadatus, iš kurių pastoviausi metavanadatai. Su chloru sudaro chloridus: VCl_2, VCl_3, VCl_4, $VOCl_3$. Su floru vanadis, nijobis ir tantalas sudaro pentafloridus. Be pentokidso, žinomi šie jo vanadžio oksidai: V_2O, VO, V_2O_3 ir VO_2. Bazinės vanadžio ypatybės tėra silpnos.

Vanadatai sudaro druskas, kurios atitinka įvairius fosfatus; dar yra žinomos kompleksinės vanadžio rūgštys, pav. gražieji gelsvai raudoni heksavanadatai $Na_3HV_5O_{17}$. Be to, vanadžio rūgštis su kitomis rūgštimis sudaro kompleksines rūgštis. Su vandenilio peroksidu ji sieros rūgšties tirpiny sudaro raudoną pervanadžio rūgštį. Redukuojant rūgščius vanadatų tirpinius cinku, tirpinys iš pradžios pasidaro mėlynas, paskui žalsvas ir galiausiai pilkai fijoletinis; čia viena po kitos susidaro keturia-, tri- ir dvi-valenčio vanadžio druskos.

Vanadis vartojamas ypatingoms elastingoms plieno rūšims gaminti. Vanadžio rūgštis naudojama katalizatoriumi kaikuriems techniškiems oksidacijos vyksniams.

Nijobis ir **tantalas** silpnai bazinio pobūdžio. Svarbiausi jų junginiai yra nijobatai ir tantalatai, kurių randama ir gamtoje; iš šių tenka paminėti euksenitas, kuris yra retųjų žemių nijobatas tantalatas, itrio žemės bei uranas, kurio randama Skandinavijoje ir Pietų Amerikoje. Tantalas turi labai aukštą lydymosi

tašką (2850°) ir buvo vartojamas metaliniams elektros žibių siūlams gaminti.

Nijobio ir tantalo metalams pagaminti geriausiai redukuoti dvigubi kalio florido junginiai K_2TeF_7 su natrio metalu.

Pratimai.

1. Kaip išaiškinsite tai, kad molekulinis arseno svoris 644° temperatūroj nelygus tiksliai 300, ir kodėl dydis 308,4 : 4 nelaikomas atominiu svoriu? Ar galima nustatyti atominis svoris vien tik iš laisvojo elemento garų tankumo?

2. Kaip veikia azoto rūgštis arseno vandenilį?

3. Sustatykite lygtis arseno trichlorido ištirpimui vandeny ir reakcijai tarp pasigaminusios tada arsenitinės rūgšties ir druskos rūgšties (palyg. 251 pusl.).

4. Kaip paaiškinti arseno pentasulfido nusodinimas sieros vandeniliu iš arsenato rūgšties tirpinio druskos rūgštyje?

Sustatykite lygtis reakcijoms: (a) koncentruotos sieros rūgšties ir stibio, (b) arseno trioksido ir chloro kalkių tirpinio, (c) stibio ir geltono amonio sulfido, (d) sidabro nitrato ir stibio vandenilio, (e) sidabro nitrato ir arseno vandenilio, (f) koncentruotos azoto rūgšties ir stibio, (g) rūgščių ir amonio ortosulfostibijato.

6. Kaip pagaminama Šlipp'o druska?

XLI SKYRIUS.

Chromas ir chromo grupės elementai. Radijoaktingieji elementai.

Prie chromo grupės (Cr, atom. sv. 52,0) priklauso šie elementai: molibdenas (Mo, atom. sv. 96), volframas (W, atom. sv. 184) ir uranas (U, atom. sv. 238,2). Ši grupė kartu su sieros ir seleno grupe perijodinėj sistėmoj užima septintą stačiąją (vertikalinę) eilę.

Chemiškieji šios grupės pažymiai. Svarbiausios pobūdingos ypatybės, kurios bendros šiems keturiems elementams, juos taip pat riša su gretimais elementais dešinėj stačiosios eilės pusėj. Ši grupė sudaro eilę oksidų, sudėties CrO_3, MoO_3, WO_3 ir UO_3, kurie kaip ir SO_3, yra rūgščių anhidridai, ir kuriuose elementai šešiavalenčiai. Rūgštys yra tipo H_2XO_4, kaip sieros rūgšties H_2SO_4, ir šių rūgščių druskos atitinka sulfatus. Natrio chromatas $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ yra izomorfinis su Glauberio druska (474 pusl.), o kalcio chromatas — su kalio sulfatu. Be to, chromas sudaro du baziniu hidroksidu $Cr(HO)_2$ ir $Cr(OH)_3$, iš kurio išvedamos chromo (2) ($Cr^{\cdot\cdot}$) ir chromo (3) ($Cr^{\cdot\cdot\cdot}$) druskos. Žinome urano dioksidą UO_2, kurį atitinka urano druska $U(SO_4)_2$. Dažniau užtinkama bazinių urano druskų, kurių pagrinde yra oksidas UO_3; jų sudėtis $UO_2(NO_3)_2$. Molibdenas ir volframas nesudaro bazinių oksidų.

Chromas Cr.

Chemiškieji elemento pažymiai. Chromas sudaro keturias eiles junginių, kurie beveik visi spalvoti (graik. χρῶμα, —spalva).

Chromatai išvedami iš chromo rūgšties H_2CrO_4, kuri pati nera pastovi ir, garinant jos tirpinį, lieka anhidridas CrO_3. Oksidas Cr_2O_3 ir hidroksidas $Cr(OH)_3$, kur chromas trivalentis, yra silpnai baziniai ir dar silpniau rūgštiniai. Pav., žinomi chloridas $CrCl_3$ ir sulfatas $Cr_2(SO_4)_3$, kurie tirpiniuose silpnai hidrolizuoti, tačiau šios eilės karbonatas ir sulfidas nepastovūs. Junginiai, kuriuose chromo oksidas Cr_2O_3 veikia kaip rūgštis, vadinami chromitais; jie išvedami iš mažiau vandens turinčio hidrato $CrO(OH)$. Kalio chromitas, tačiau, hidrolizuojasi lengviau negu kalio cinkatas ir kalio aliuminatas. Ketvirtoji chromo junginių eilė išvedama iš chromo (2) hidroksido $Cr(OH)_2$; šiuose junginiuose (pav. $CrCl_2$, $CrSO_4$) elementas dvivalentis. Chromo (2) hidroksidas stipriau bazinis negu (3) hidroksidas, ir todėl jis sudaro karbonatą ir sulfidą, kurie gali būti nusodinami iš vandenilio tirpinio. Chromo (2) druskos, kaip alavo (2) ir geležies (2) druskos (palyg. ten), oksiduojasi ore.

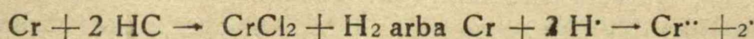
Trivalentis chromas sudaro daugelį pastovių kompleksinių anijonų ir katijonų (žiūr. kompleksinių junginių).

Chromas gamtoje ir jo gaminimas. Svarbiausieji chromo šaltiniai yra chromo geležies akmuo $Fe(CrO_2)_2$, kuris naturalus chromitas, ir švino chromatas $PbCrO_4$ (raudonos švino rūdys). Chromo geležies akmens randama, ypač, Graikijoj, Turkijoj ir Australijoj. Chromo metalas galima pagaminti, lydant chromo oksidą su angliu elektros krosnyje arba, dar paprasčiau, redukuojant jį aliuminio milteliais Goldšmidto metodu (586 pusl.).

Chromo metalas vartojamas plieno pramonėje. Chromo junginiai vartojami dažais: žaliasis chromo oksidas, geltonieji netirpstą bario ir švino chromatai (žiūr. ten), bazinis cinko chromatas ir t. t. Be to, jie vartojami beicui (mirkalui) tekstilio pramonėje (audyklose) ir, galiausiai, odoms minti (chromo gerbavimas).

Fiziškosios ir chemiškosios savybės. Chromas yra plieno pilkumo spalvos metalas, labai kietas ir nepaprastai sunkiai lydomas. Jis ore tamsėja, bet kaitinamas dega deguonyje, gamindamas žalią chromo oksidą Cr_2O_3. Chromas ekzistuoja dviejose

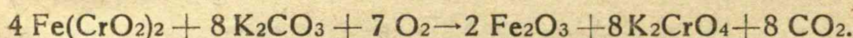
skirtingose modifikacijose — aktingoje ir pasingoje, kurių tarpusavio santykiai dar nėra visiškai išaiškinti. Chromas, gautas Goldšmidt'o metodu arba įmerktas trumpam laikui į azoto rūgštį, yra pasyvios modifikacijos ir neišstumia vandenilio iš druskos rūgšties. Tačiau, pakaitintas, jis nustoja pasingumo ir pradeda veikti taip, kaip metalas, esąs įtempimo eilėj tarp cinko ir kadmio. Ore jis pamažu vėl tampa nebeveiklus (neaktingas). Alavas ir geležis tirpsta druskos rūgštyje, gamindami alavo (2) ir geležies (2) chloridus, nes augštesniojo oksidacijos laipsnio chloridai tuoj redukuojami vandenilio in statu nascendi. Dėl tos pačios priežasties vietoj chromo chlorido čia susidaro chromo (2) chloridas:



$$Cr + 2\,HC \rightarrow CrCl_2 + H_2 \text{ arba } Cr + 2\,H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot} + 2^{\cdot}$$

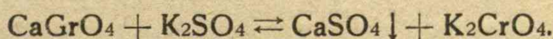
Chromo rūgšties dariniai.

Kalio chromatas K_2CrO_4. Chromatai ir bichromatai gaunami iš naturaliojo chromito ir yra pirmykštė medžiaga daugumui kitų chromo junginių pagaminti. Smulkiai sumaltas mineralas sumaišomas su potašu ir kalkių akmeniu ir labai įkaitinamas. Kalkės čia vartojamos, ypač, tam, kad masė liktų akyta ir prieinama oro deguoniui, nes kalio junginiai lengvai lydosi:



$$4\,Fe(CrO_2)_2 + 8\,K_2CO_3 + 7\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,K_2CrO_4 + 8\,CO_2.$$

Geležis oksiduojama į geležies oksidą, o chromas pereina iš chromo (2) oksido, kurį jis buvo užėmęs chromite ($FeO.Cr_2O_3$), į chromo (3) oksidą. Lydinys apdirbamas karštu kalio sulfato tirpiniu. Šis reaguoja į kalcio chromatą, čia pat pasigaminantį, ir sudaro netirpstantį kalcio sulfatą:



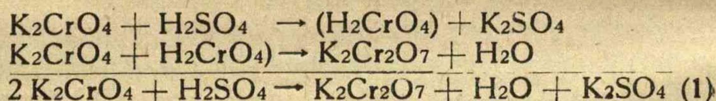
$$CaGrO_4 + K_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4 \downarrow + K_2CrO_4.$$

Kalio chromatas sudaro rombinius balsganai geltonos spal-

vos krištolus (izomorfiškus su kalio sulfatu) ir lengvai tirpsta vandeny (61 : 100,10° temp.).

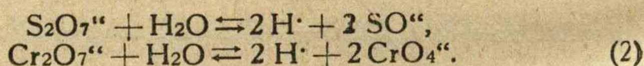
Natrio chromatas $Na_2\,CrO_4$ gaminamas tokiu pat būdu.

Bichromatai. Maišant kalio sulfatą su ekvivalentiniu sieros rūgšties kiekiu, vandeniui išgaravus, gaunamas kalio bisulfatas: $K_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2\,KHSO_4$. Ši sausa druska karštyje nustoja vandens ir sudaro pirosulfatą (294 pusl.), kuris, tirpdamas vandeny, vėl pereina į rūgštųjį sulfatą. Kitaip yra su chromo rūgštimi. Rūgščių chromatai (pav. $KHCrO_4$) nėra žinomi. Vietoj jų, vandenį išskiriant pasigamina pirochromatai arba bichromatai:



$$K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow (H_2CrO_4) + K_2SO_4$$
$$K_2CrO_4 + H_2CrO_4) \rightarrow K_2Cr_2O_7 + H_2O$$
$$2\,K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + H_2O + K_2SO_4 \quad (1)$$

Jonų teorija šis procesas reikėtų aiškinti taip: jonas S_2O_7'', būdamas nepastovus vandeny, reaguoja į jį ir gamina vandenilio ir sulfato jonus. Jonas Cr_2O_7 yra vandeny pastovus ir pasigamina vandenilio ir chromato jonams veikiant vieniems kitus:



$$S_2O_7'' + H_2O \rightleftharpoons 2\,H^{\cdot} + 2\,SO'',$$
$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftharpoons 2\,H^{\cdot} + 2\,CrO_4''. \quad (2)$$

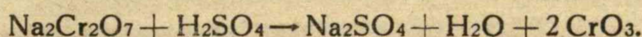
Kalio ir natrio bichromatai gaminami iš žaliavos chromato tirpinio ir sieros rūgšties. Šaldant skystį, jie krištolėja, o pirmykštis skiedinys, turįs kalio sulfatą ir nesuskaidytą bichromatą, vartojamas naujam lydinio kiekiui ekstraguoti. Bichromatai tirpsta sunkiau negu chromatai ir krištolėja taip pat iš atskiestų tirpinių; todėl jie galima lengvai gauti gryni.

Kalio bichromatas $K_2Cr_2O_7$ (arba $K_2CrO_4 \cdot CrO_3$) krištolėja nesimetriškomis, oranžiškai raudonos spalvos, plokštelėmis. Jo tirpumas vandeny 10° temperatūroj yra 8 : 100, o 20° tempera-

tūroj lygus 12,5 : 100. **Natrrio bichromatas** taip pat sudaro raudonus krištolus ir jo tirpumas 15^0 temperatūroj lygus 109 : 100. Dabar ši druska pigesnė už kalio druską ir beveik visai išstūmė šią iš prekybos.

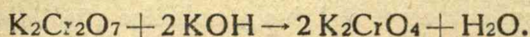
Didesniems rūgšties kiekiams veikiant chromatus, pasigamina kiti polichromatai. Taip antai, iš amonio chromato ir didėjančio azoto rūgšties kiekio susidaro iš pradžių $(NH_4)_2\,Cr_2O_7$, kuris galima rašyti pavidalu $(NH_4)_2\,CrO_4 . CrO_3$, paskui trichromatas $(NH_4)_2CrO_4 . 2CrO_3$, ir galiausiai tetrachromatas$(NH_4)_2CrO_4 . 3\,CrO_3$, kurie visi yra raudoni krištoliniai junginiai.

Chemiškosios bichromatų savybės. 1. Pridedant koncentruotos siero srūgšties prie stipraus betkokio bichromato (arba chromato) tirpinio, išsiskiria chromo trioksidas raudonų adatų pavidalu:



$$Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + 2\,CrO_3.$$

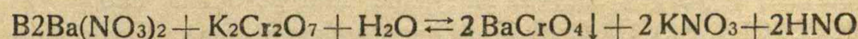
2. Nors bichromatai neturi rūgštaus vandenilio, tačiau iš esmės jie turi rūgščių druskų ypatybes, panašiai, kaip SbOCl, neturėdamas hidroksilo, visgi yra bazinė druska. Todėl iš kalio bichromato tirpinio ir kalio šarmo susidaro neitralus kalio chromatas:



$$K_2Cr_2O_7 + 2\,KOH \rightarrow 2\,K_2CrO_4 + H_2O.$$

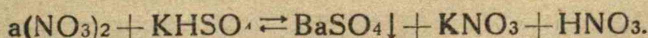
Raudona tirpinio spalva virsta geltona, ir, išgarinus tirpiklį, gaunamas chromatas. Tuo būdu gaminami šarmų metalų chromatai.

3. Metalų druskų tirpiniai, kurių chromatai netirpsta, nusodina iš kalio bichromato tirpinio atitinkamą chromatą, o ne bichromatą, nes bichromato tirpinys, iš dalies, suskaidytas vandenilio jonais ir CrO_4'' jonais, kaip matyti lygtyse (2):



$$B2Ba(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftarrows 2\,BaCrO_4\downarrow + 2\,KNO_3 + 2HNO$$

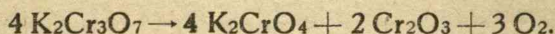
Bichromatas čia veikia visai taip, kaip rūgšti druska:



$$a(NO_3)_2 + KHSO_4 \rightleftarrows BaSO_4\downarrow + KNO_3 + HNO_3.$$

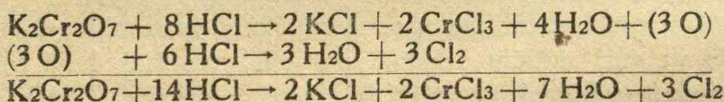
4. Kalio ir natrio bichromatai kaitinami lydosi ir baltai įkaitinti skaidosi į chromatą, chromo oksidą ir deguonį. Lygtims sustatyti pažymėsim, jog kalio bichromatas $K_2Cr_2O_7$ susideda iš $K_2CrO_4 + CrO_3$, ir jog chromo trioksidas skaidosi taip: $2\,CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3O$.

Todėl lygtys bus:



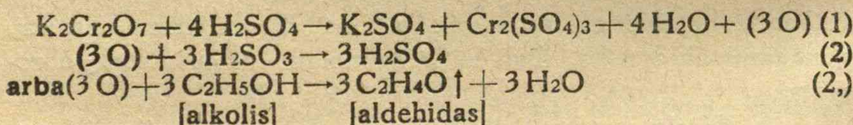
$$4\,K_2Cr_3O_7 \rightarrow 4\,K_2CrO_4 + 2\,Cr_2O_3 + 3\,O_2.$$

5. Su laisvomis rūgštimis bichromatai sudaro stipriai oksiduojančius mišinius, ir kartu patys virsta chromo (3) druskomis. Kadangi chromo (2) oksido druskos atitinka oksidą Cr_2O_3, o bichromatai — CrO_3, tai, pereinant iš vieno laipsnio į kitą, išsiskiria 3O. Jei tirpiny nėra oksiduojamos medžiagos, tai išsiskiria tik chromo rūgštis[1]. Koncentruota gi druskos rūgštis oksiduojama į chlorą:



$$K_2Cr_2O_7 + 8\,HCl \rightarrow 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 4\,H_2O + (3\,O)$$
$$(3\,O) \quad + 6\,HCl \rightarrow 3\,H_2O + 3\,Cl_2$$
$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl \rightarrow 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O + 3\,Cl_2$$

Jei tirpinys parūgštinamas sieros rūgštimi, tai, kad įvyktų reakcija, reikia imti koks nors oksiduojamas junginys, kaip antai sieros vandenilis (palyg. 281 pusl.), sulfitinė rūgštis arba alkolis:



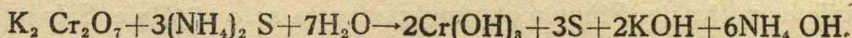
$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + (3\,O) \quad (1)$$
$$(3\,O) + 3\,H_2SO_3 \rightarrow 3\,H_2SO_4 \quad (2)$$
$$\text{arba}\,(3\,O) + 3\,C_2H_5OH \rightarrow 3\,C_2H_4O \uparrow + 3\,H_2O \quad (2,)$$

[alkolis] [aldehidas]

Norint gauti lygtis visam procesui, reikia kiekvienu atveju paprastai sudėti lygtys (1) ir (2), išleidžiant 3O. Išnarstę (išdėstę) nariais) lygtis (1), lengvai matysime, kad perėjimas nuo $K_2O.\,2CrO_3$ į $3SO_3.\,Cr_2O_3 + 3O$ yra vyksmo esmė. Praktiškai šia reakcija naudojamasi chromo (3) druskoms ir aldehidui pagaminti, be to, chromo rūgšties elektros elemente (žiūr. ten.).

[1]) Tolimesnėse lygtyse ši reakcijos stadija atskirai nenurodoma.

6. Kalio bichromatas redukuojamas stipriomis redukcijos priemonėmis ir nepridedant rūgšties. Pav., šildant bichromatą amonio sulfidu, susidaro chromo hidroksidas ir laisva siera:



$$K_2Cr_2O_7+3(NH_4)_2S+7H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3+3S+2KOH+6NH_4OH.$$

Kalio bichromatas redukuojamas ir silpnesnėmis redukcijos priemonėmis šviesos įtaka. Jei popierius aptraukiamas želatinos sluogsniu, turinčiu tirpstantį chromatą arba bichromatą, ir, chromato želatiną išdžiovinus, paliekamas šviesoje, tai dėl redukcijos pasigamina chromo oksidas, kuris su želatina sudaro organišką junginį. Šis produktas neišbrinksta ir neištirpsta, kaip paprasta želatina arba neapšviesta chromato želatina šiltokame vandeny. Toks vyksmas dažnai vartojamas reprodukcijos technikoje. Šiam tikslui sumaišoma chromato želatina su žibių (lempų) suodžiais, aptraukiamas šiuo mišiniu popierius ir išdžiovinamas. Jei dabar jį paliksime po negatyvu saulės šviesoje, tai neapšviestos vietos paskum galima nuplauti, o apšviestosios vietos lieka kaipo „anglinis atmušas" — neištirpintos. Želatinos sluogsnis galima prieš perplaujant perkelti ant medžio arba vario. Vietoj žibių suodžių galima vartoti betkokios kitos spalvotos medžiagos, ir šiuo būdu galima gauti betkurios spalvos atmušai.

Chromato rūgštis ir chromatai dažnai vartojami technikoje stipria oksidacijos priemone. Susidaręs chromo druskos tirpinys regeneruojamas elektrolizine oksidacija.

Odoms gerbuoti (c h r o m o i š d i r b i m u i) taip pat vartojamas bichromatas.

Netirpstantieji chromatai. — Žinoma visa eilė netirpstančių chromatų, kurie gaunami nusodinant iš betkokio chromato ar bichromato tirpinio ir atitinkamo metalo druskos tirpinio. **Švino chromatas** $PbCrO_4$ yra branginamas geltonas dažas. Veikiant kalkių vandeniu, neitralusis švino chromatas pereina į bazinę druską, turinčią gražią raudoną spalvą — chromo raudonumo Pb_2OCrO_4. Kalcio druskos sudaro geltoną hidratinį

kalcio chromatą $CaCrO_4 . 2\,H_2O$. Šis junginys analogiškas mielui (gipsui) ir, panašiai kaip jis, labai tirpsta vandeny (0,4 : 100 14° temperatūroj). **Bario chromatas** taip pat geltonas. Būdamas silpnos rūgšties druska, jis veikiamas stiprių rūgščių ir tirpsta Tačiau, priešingai kalcio oksalatui (palyg. 498 pusl.), acto rūgštyje jis netirpsta. **Stoncio chromatas** tirpsta acto rūgštyje. **Sidabro chromatas** raudonas ir rūgščių lengvai veikiamas. Matyti, kad tarp reliatyvaus chromatų ir sulfatų tirpumo yra daug panašumo.

Cromilo chloridas CrO_2Cl_2. — Šis junginys, kuris atitinka sulfurilo chloridą $SO_2\,Cl_2$, pagaminamas, destiliuojant betkokį bichromatą su betkokiu chloridu ir koncentruota sieros rūgštimi:



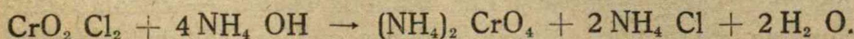
$$K_2Cr_2O_7 + 4\,KCl + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,CrO_2Cl_2 + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Šis vyksmas galima įsivaizduoti taip, kad iš chloro junginio druskos rūgštis reaguoja į atsipalaidavusį bichromato chromo rūgštį:



$$CrO_2(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow CrO_2Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Chromilo chloridas yra raudonas skystis, verdąs 118° temperatūroj. Drėgname ore jis smarkiai rūksta, nes vandens hidrolizuojamas. Šis vyksmas kaip tik yra priešinga paskutinių lygčių reakcija. Atitinkami bromo ir jodo junginiai nepastovūs; todėl, jei apdirbsime kokį nors bromidą ar jodidą augščiau aprašytu būdu, tai oksidacija atsipalaiduoja halogenai, bet lakių chromo junginių nepasigamina. Taigi, jei sumaišysime betkokią nežinomą halogeno druską su kalio bichromatu ir sieros rūgštimi ir destiliuosime, leisdami garus į amonio hidroksidą, tai chromato buvimas destiliate bus įrodymas, kad pirmykštė substancija turėjo chloridą:



$$CrO_2Cl_2 + 4\,NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2CrO_4 + 2\,NH_4Cl + 2\,H_2O.$$

Šia reakcija naudojamasi chloridų pėdsakų buvimui dideliuose bromo bei jodo junginių kiekiuose įrodyti.

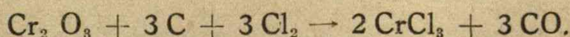
Chromo rūgšties puschloridžio težinomos tik druskos. $ClCrO_2$. OK gaunama, kaitinant $K_2 Cr_2 O_7$ su stipria druskos rūgštimi.

Chromato rūgšties anhidridas. — Oksidas CrO_3 gaminamas augščiau aprašytu būdu (643 pusl.) ir dažnai vadinamas chromo rūgštimi. Jis tirpsta vandeny ir iš dalies su juo jungiasi, gamindamas bichromato rūgštį H_2O_7. Jis stipriai oksiduoja, kaip rūgštus bichromato tirpinys, ir rūgščiame tirpiny vartojamas oksidacijos priemone organiškiems junginiams. Kaitinamas jis lengvai nustoja deguonies ir virsta žalios spalvos chromo oksidu: $4\,CrO_3 \rightarrow 2\,Cr_2O_3 + 3\,O_2$.

Perchromo rūgštis. — Vandenilio peroksidas (palyg. 218 pusl.) pagamina chromo rūgšties tirpiny tamsiai mėlyną, nepastovų junginį. Jis galima iš tirpinio ekstraguoti eteru, ir yra jautrus reagentas vandenilio peroksidui (žiūr. ten). Perchromo rūgštis pagaminta gryna iš CrO_3 ir H_2O_2 metiletero tirpinyje 30° temperatūroj (Riesenfeld'as ir Mau'as). Jos sudėtis yra $H_3CrO_8 . 2\,H_2O$. Ji skaidosi jau kiek augščiau — 30°. Žinomos taip pat nepastovios druskos, kurios išvedamos iš įvairių perchromo rūgščių.

Chromo (3) junginiai.

Chromo chloridas. — Chromo chlorido hidratas $CrCl_3 . 6\,H_2O$ gaunamas, tirpinant hidroksidą $Cr(OH)_3$ druskos rūgštyje ir išgarinant tirpinį. Kaitinama ši druska hidrolizuojasi ir gamina chromo oksidą. Be vandens chloridas sublimuoja blizgančių, rausvai fijoletinių, lapelių pavidalu, leidžiant chloro ant įkaitinto chromo oksido ir anglio mišinio (palyg. silicio tetrachloridą):



$$Cr_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,CrCl_3 + 3\,CO.$$

Šiuo pavidalu chromo (3) chloridas tirpsta labai sunkiai net verdančiame vandeny, bet su chromo (2) chloridu arba alavo (2) chloridu jis labai lengvai tirpsta. Karštyje jo tirpinys žalias, kaip visi chromo druskų tirpiniai; šaltyje išsiskiria mėlyni krištolai $CrCl_3 . 6 H_2O$. Šie tirpiny, turinčiame jonus $Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3 Cl'$, sudaro mėlyną spalvą, bet verdant grįžta vėl žalioji spalva. Šis žalias tirpinys turi savotiško pobūdžio bazinę druską. Ji hidrolizu išskiria vieną chloro atomą, o vienas kitų dviejų chloro atomų sidabro nitrato nenusodinamas. Todėl spėjama, kad šis junginys turi kompleksinį katijoną (žiūr. kompleksinių junginių).

Chromo hidroksidas $Cr(OH)_2$. — Amonio hidroksidas iš chromo druskos tirpinio nusodina vandeninį, šviesiai mėlyną, hidroksidą. Šis pamažėl nustoja vandens, ir galiausiai lieka Cr_2O_3. Su rūgštimis chromo hidroksidas sudaro chromo druskas. Kalio ir natrio hidrokside jis tirpsta, gamindamas žalius chromitus, kurie yra tipo $KCrO_2$. Virinant šarmų chromitų tirpinius, hidroksidas, susidarąs hidrolizo būdu, išsiskiria žalių nuosėdų pavidalu. Netirpstančiųjų chromitų, kaip antai, geležies chromitas $Fe(CO_2)_2$, užtinkama gamtoje. Kiti chromitai, kaip antai, $Zn(CrO_2)_2$ ir $Mg(CrO_2)_2$, galima pagaminti lydant metalų oksidus su chromo oksidu. Šis vyksmas atitinka cinkatų (554 pusl.) ir aliuminatų (490 pusl.) pagaminimo vyksmą.

Chromo oksido hidratas $2 Cr_2O_3 . 3 H_2O$ gaunamas, chromo hidroksidą kaitinant su vandeniu ir spaudžiant, arba senesniu metodu, bichromato ir boro rūgštį lydant ir ištraukiant vandenį; jis vartojamas kaipo dažas (G u i g n e t'o ž a l u m y n a i).

Chromo oksidas Cr_2O_3. — Šis oksidas gaunamas, kaitinant hidroksidą, nesilydančių, žalių miltelių pavidalu, dar paprasčiau, kaitinant sausą amonio bichromatą arba kaitinant kalio bichromatą su siera ir ištraukiant kalio sulfatą:



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + 4 H_2O + Cr_2O_3,$$
$$K_2Cr_2O_7 + S \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2O_3.$$

Įkaitintas chromo oksidas rūgščių neveikiamas, bet lydomas su

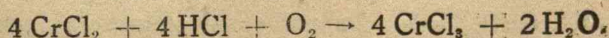
kalio bisulfatu, jis paverčiamas į sulfatą. Jis vartojamas kaipo žalias dažas stiklui dažyti. Jei oksidą arba betkokią chromo (3) druską sulydysime su betkokio šarmo metalo karbonatu, tai jis virs chromatu, absorbuodamas iš oro deguonį. Jei pridėsime salietros ar chloro rūgšties druskų, tai oksidacija vyks greičiau. Šarminis chloritų tirpinys chloro ar bromo oksiduojamas į chromatą.

Chromo sulfatas ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15\,H_2O$. — Iš chromo hidroksido tirpinio sieros rūgštyje krištolėja chromo sulfatas rusvai fijoletinių krištolų $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15\,H_2O$ pavidalu. Su kalio sulfatu jis sudaro **chromo alūno** (palyg. 592 pusl.) rausvai fijoletinius, oktaedrinius krištolus $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$. Ši dviguba druska lengviausiai galima gauti, redukuojant kalio bichromatą praskiestos sieros rūgšties tirpinyje sierine rūgštimi (298 pusl.) ir potam iškrištolinant. Chromo sulfato ir chromo alūno tirpinys fijoletinis ($Cr^{\cdot\cdot\cdot}$), bet virinant pasidaro žalias. Žaliasis junginys susidaro hidrolizo būdu. Didesnė dalis jonų $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ ir SO_4'' išnyko, ir, vietoj jų, pasigamino kompleksiniai junginiai (žiūr. ten). Šaltyje žaliasis junginys pamažu virsta fijoletiniu, ir todėl iš žalių tirpinių galima gauti sulfato arba alūno krištolai.

Chromo acetatas. — Acetatas $Cr(C_2H_3O_2)_3$ susidaro, veikiant acto rūgščiai chromo hidroksidą. Šios druskos tirpinys žalias ir vartojamas mirkalu kartūno spaustuvėse (palyg. 594 pusl.).

Chromo (2) junginiai.

Tirpinant chromą druskos rūgštyje arba redukuojant chromo trichloridą vandenilio srovėje, susidaro **chromo (2) chloridas** $CrCl_2$. Bevandenė druska bespalvė, o jos tirpiniai mėlyni ($Cr^{\cdot\cdot}$). Paprasčiausiai jis gaunamas redukuojant cinku chromo (3) druską druskos rūgšties tirpiny. Panašiai kaip alavo (2) chloridas, ir chromo (2) chloridas lengvai oksiduojasi ore; chromo (2) chlorido tirpiniu druskos rūgšties pertekliuj naudojamasi laboratorijoj deguoniui absorbuoti:



$$4\,CrCl_2 + 4\,HCl + O_2 \rightarrow 4\,CrCl_3 + 2\,H_2O.$$

Chromo (2) hidroksidas gaunamas geltonų nuosėdų pavidalu, veikiant šarmais chromo (2) chloridą. Su sieros rūgštimi jis sudaro chromo (2) sulfatą $CrSO_4 . 7 H_2O$, kuris izomorfiškas su kuparvosais (554 pusl.).

Chromo (2) druskos su amonio sulfidu sudaro juodas **chromo (2) sulfido** nuosėdas, o su natrio acetatu — raudonas **chromo (2) acetato** nuosėdas. Acetatas sunkiai tirpsta ir ore oksiduojasi lėčiau negu visi kiti chromo (2) junginiai.

Analizinės chromo junginių reakcijos. — Chromo oksido druskų tirpiniai nudažyti ar chromo (3) jonų $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ fijoletiškai ar kompleksinių katijonų — žaliai. Chromatai ir bichromatai sudaro jonus CrO_4'' ir Cr_2O_7'', kurie yra atitinkamai geltoni ir raudoni. Šarminiai metalai ir amonio sulfidas iš chromo (3) druskų tirpinių nusodina mėlynai žalią hidroksidą, o karbonatai—bazinį karbonatą, kuris hidrolizuojamas beveik visiškai pavirsta hidroksidu. Lydant chromo junginius su soda ir salietra, gaunami geltoni lydiniai, nudažyti chromatais. Chromatai ir bichromatai galima pažinti pagal sunkiai tirpstančius chromatus, kuriuos jie gamina, ir pagal stiprų oksiduojantį jų veikimą rūgščiame tirpiny. Visi chromo junginiai sudaro žalią borakso perlą, turintį chromo boratą; šis perlas skiriasi nuo žaliai nudažyto vario junginių perlo (529 pusl.) tuo, kad jis redukcijos liepsnoj nekeičia savo spalvos.

Molibdenas, volframas, uranas.

Kaip jau buvo minėta, šie elementai sudaro rūgščių anhidridus XO_3 formulos ir rūgštis bei druskas $H_2 XO_4$ pavidalo. Be to, žinomos druskos $H_2X_2O_7$, atitinkančios bichromatus, ir labai painios sudėties polirūgštys. Rūgšties pobūdis mažėja nuo molibdeno iki urano; uranas turi ypač bazines ypatybes.

Molibdenas (atom. sv. 96,0). — Svarbiausios molibdeno rūdys yra vulfenitas arba geltonosios švino rūdys $PbMoO_4$ ir molibdeno blizgutis MoS_2. Šis pastarasis mineralas panašus į

„juodąjį šviną" (grafitas), ir nuo to yra šio elemento vardas (graik. μολύβδαινα, — švinas). Deginamas molibdeno blizgutis virsta **molibdenato rūgšties anhidridu** MoO_3. Veikiant jį amonio hidroksidui arba natrio hidroksidui, gaunamas **amonio molibdatas** $(NH_4)_2\ MoO_4$, arba **natrio molibdatas** $Na_2MoO_4 . 10\ H_2O$. Molibdeno metalas gaunamas, redukuojant oksidą, arba chloridą vandenilio srovėje raudonai įkaitinus. Grynas jis panašus į kaliąją geležį, jungiasi, kaip ir geležis (žiūr. ten), su angliu ir kietėja. Molibdenas lydosi labai augštoj temperatūroj, maždaug 2400^0. Jis vartojamas vielų žibių pramonėj ir molibdeno plienui gaminti. Žinomi **oksidai** [MoO?], Mo_2O_3, MoO_2 ir MoO_3, tačiau žemesnieji oksidai nėra baziniai. Yra pagaminti **chloridai** Mo_3Cl_6, $MoCl_3$, $MoCl_4$ ir $MoCl_5$. Floride MoF_6 ir oksichloriduose $MoOCl_4$ ir MoO_2Cl_2 molibdenas šešiavalentis. Laboratorijoje amonio molibdatas svarbus **fosforo rūgščiai įrodyti** ir kiekybiškai nustatyti. Pridėjus prie azoto rūgštimi parūgštinto amonio molibdato tirpinio šiek tiek fosforo rūgšties druskų, susidaro fosforo molibdeno rūgšties amonio $(NH_4)_3PO_4 . 11\ MoO_3 . 6\ H_2O$ geltonos nuosėdos. Šis junginys tirpsta fosforo rūgšties pertekliuje ir šarmuose, bet netirpsta praskiestose mineralų rūgštyse.

Volframas (atom. sv. 184,0). — Volframo junginiai, kurie yra gamtoje, savo sudėtimi atitinka vulfenitą; šelitas yra kalcio volframatas $CaWO_4$; volframitas yra izomorfinis mišinys iš $FeWO_4$ ir $MnWO_4$. Lydant volframitą su natrio karbonatu ir ekstraguojant lydinį vandeniu, gaunamas **natrio volframatas** $Na_2WO_4 . 2H_2O$, kuris vartojamas mirkalu ir nedegamiems audiniams gaminti. Rūgštys iš natrio volframato tirpinių nusodina **volframo rūgštį** $H_2WO_4H_2O$; iš karšto natrio volframato tirpinio azoto rūgštis nusodina geltoną volframato rūgšties anhidridą WO_3. Šis junginys, raudonai įkaitintas, vandeniliu redukuojamas į metalinį volframą. Gryno volframo lydymosi taškas labai augštai, 3080^0 temperatūroj, todėl jis grynas sunku gauti. Temperatūra, esanti redukuojant volframo rūgštį aliuminiu Goldšmidt'o metodu, tam nėra pakankama. Iš volframo trioksido redukcija gaunamas oksidas WO_2 rusvų miltelių pavidalu. Žinomi **chloridai** WCl_2, WCl_4, WCl_5 ir WCl_6; paskutinis jų pasigamina tiesiog iš elementų, o kiti — WCl_6 redukuojant. Volframato rūgštis, panašiai kaip molibdeno rūgštis, sudaro kompleksines polirūgštis su fosforo rūgštimi, silicio rūgštimi, boro

rūgštimi, pav., $4 H_2O.SiO_2.12 WO_3.20 H_2O$. Volframas vartojamas plieno pramonei. Volframo plienas turi 5% volframo ir pasižymi savo kietumu. Dėl savo augšto lydymosi taško, volframas dabar yra svarbiausias metalas elektros žibių vielelėms gaminti.

Uranas (atom. sv. 238,2). — Svarbiausias šio elemento šaltinis yra urano dervos rūdys, kurios turi oksidą U_3O_8 drauge su trupučiu daugelio kitų elementų; daugiausia jo užeinama Joakimo slėny Bohemijoj. Rūdys deginamos su soda ir salietra, ir lydinys ekstraguojamas vandeniu; liekanoj lieka uranas kaipo netirpstąs **natrio uranatas** Na_2UO_4. Liekana ištirpinama sieros rūgštyje, soda nusodinami svetimieji oksidai, o uranas tirpsta sodos pertekliuj natrio uranilo karbonato pavidalu. Iš šio tirpinio rūgštys nusodina geltoną **biuranatą** $Na_2U_7O_7.6 H_2O$. Ši druska — urano geltonumas — vartojama geltonai žaliai florescuojančiam urano stiklui gaminti. Uranatų pagrinde yra uranato rūgštis H_2UO_4, kurią atitinka geltonasis oksidas UO_3. Stiprių rūgščių atžvilgiu uranato rūgštis elgiasi baziškai ir su jomis sudaro **uranilo druskas**, kurios išvedamos iš hidrato $UO_2(OH)_2$ (UO_2=uranilas), pav., $UO_2.SO_4.3,5 H_2O$ ir $UO_2(NO_3)_2.6 H_2O$. Jos geltonai nudažytos ir florescuoja žaliai. Nitratą kaitinant gaunama UO_3; šarmai iš uranilo druskų tirpinių nusodina biuranatus.

Be to, uranas sudaro oksidą UO_2, kuris turi bazinį pobūdį ir gaunamas redukuojant UO_3 vandenilio srovėje; iš šio oksido išvedamos **urano (4) druskos**, kaip antai urano (4) sulfatas $U(SO_4)_2.4 H_2O$. Taip pat žinomi urano oksidai U_2O_3, U_3O_8 — pastoviausis oksidas, ir peroksidas UO_4. Amonio sulfidas iš urano druskų tirpinių nusodina rusvą, nepastovų uranilo sulfidą UO_2S, kuris tirpsta amonio karbonate.

Radijoaktingieji elementai. H. Becquerel'is 1896 m. pastebėjo, kad uranas, urano junginiai ir urano rūdys išleidžia spindulius, kurie juodina fotografinę plokštelę, apdengtą plonomis šviesos nepraleidžiančiomis medžiagomis. Be to, šie spinduliai jonizuoja dujas, ir tuo būdu šios tampa elektros laidininkais. Elektroskopas sulaiko savo krovinį gana ilgai, bet priartinus

prie jo truputį urano turinčio preparato, jis greit išsikrauna, ir jonizuotasis oras nuveda elektros krovinį. Tuo būdu jau galima įrodyti 10^{-12} gr. radijoaktingos medžiagos. Smulkiau ištirti šie urano radijoaktingumai ponų Curie (vyro ir žmonos); jie įrodė nuostabų faktą, kad urano rūdys buvo daug aktingesnės negu gryni urano junginiai, ir kad, apdirbant šias rūdis, didžiausias radijoaktingumas buvo išsiskyrusiame bario sulfate. Buvo aišku, kad nežinomas naujas elementas turėjo būti šio itin stipraus aktingumo nešėjas. Šis elementas buvo pavadintas radiju. Poniai Kiurjienei (Curie) pasisekė koncentruoti radijas iš neapdirbtojo bario radijo sulfato ir galiausiai jis grynas gauti. Junginy su bismutu ponia Kiurjienė rado kitą radijoaktingą elementą, vadinamąjį polonį. Paskiau (1898 m.) C. G. Šmidt'as rado, kad toris taip pat radijoaktingas elementas, ir 1899 m. Debierne'as rado aktinį. Radijoaktingumo ištyrinėjimui ypač turėjo reikšmės Rutherford'o padarytas išradimas, kad atsikiri radijoaktingi elementai išskiria dujas (emanacija), kurios pačios radijoaktingos.

Radijoaktingosios medžiagos išleidžia energiją spindulių pavidalu (išspindina ją). Šių spindulių tyrinėjimas rodė, kad reikia skirti mažiausia trys skirtingos spindulių rūšys. Jei tokią spindulių puokštę siunčiame per magnetinį lauką, tai viena dalis nulenkiama prieš neigiamąjį polį, kita dalis — prieš teigiamąjį, o trečia dalis pereina tiesia line. Nulenkiamieji spinduliai, turbūt, yra išmestos materijos dalelės, iš kurių pirmieji α spinduliai teigiamai apkrauti, antrieji β -spinduliai — neigiamai, o tretieji γ -spinduliai — yra labai kieti Rentgen'o spinduliai. Materija šiuos spindulius absorbuoja, stipriausiai λ spindulius, silpniausiai γ - spindulius. Kuo tankesnė materija, tuo stipriau ji absorbuoja. Taip antai, α - spindulius visiškai absorbuoja keleto centimetrų oro sluogsnis, o β - spindulių 4,3 cm. oro sluogsnis absorbuoja tik pusę 0,1 mm. aliuminio sluogsnis — beveik visus α - spindulius. Labai storas metalo sluogsnis absorbuoja ir γ - spindulius. Jei uždarome radijoaktingą preparatą švino kapsely keleto centimetrų sienelės storumo, tai visi spinduliai absorbuojami. Šių spindulių energija nenueina niekais, o pavirsta šilima. Tokiu būdu, 1 gr. radijo pagamina per valandą 132 kal. Kadangi kietieji substancijos krištolai jau absorbuoja dalį spindulių, ypač α - daleles, tai radijo preparatas visada esti šiltesnis už jo aplinku-

mą. Dalis energijos paverčiama šviesa; tai radijo druskos šviečia tamsoje.

Kiekiniai matavimai yra nustatę, kad viena β - dalelė turi neigiamą elektros krovinį, ir reliatyvi jos masė yra bemaž 1/2000 vieno vandenilio atomo masės. Visų β - spindulių greitis nėra visai vienodas; jis pareina nuo jį pagaminančio radijoaktingojo elemento, ir spinduliai, kuriuos pagamina tas pats elementas, nevisi vienodo greičio. Vidutiniškas greitis siekia 1/2 šviesos greičio. β - spinduliai primena katodų spindulius, — turi tokias pat ypatybes. Ir tyrinėjimas β - spindulių, išsiųstų radijoaktingų medžiagų, yra daug padėjęs katodų spindulius pažinti. Dabar β - dalelę laiko elektros atomu ir ją vadina **elektronu**. α - dalelės turi daug didesnę negu 4-rių vandenilio atomų masę ir apkrautos 2 teigiamais elektros kroviniais. Visos radijoaktingos medžiagos išleidžia tas pačias α - daleles, tik greitis kiek svyruoja ir siekia apie 1/10 šviesos greičio. α - spinduliai analogiški anodų spinduliams, kurie laikomi teigiamai apkrautais atomais arba atomų trupmenomis. α - spinduliai yra elektromagnetiški svyravimai, jie atitinka labai kietus Rentgen'o spindulius ir beveik siekia šviesos greitį. Jie išsiunčiami kartu su β - spinduliais ir, turbūt, yra antriniai jų spinduliai.

Skaidymosi hipoteza. Dideli energijos kiekiai, kuriuos išleidžia radijoaktingosios medžiagos, negali būti sukurti, ir veltui buvo bandoma surasti kosme šaltinius, iš kurių šios medžiagos įgauna betkokiu pavidalu energiją ir ją paskum išleidžia trijų rūšių spindulių pavidalu. Rutherford'as nustatė hipotezą, kad radijoaktingųjų elementų atomai skaidosi, paverčiami į kitus elementus, ir kad čia atsipalaiduoja dideli energijos kiekiai. Ši hipoteza buvo nepaprastai naudinga ir iki šių dienų geriausiai aiškina pastebėtuosius reiškinius. Šia hipoteza atomai turi būti sudėti iš mažesnių dalelių; dvi jų rūšis jau esame pažinę, būtent: α - dalelės ir β - dalelės. Hipoteza jokiu būdu nekeičia mūsų sąvokos apie atomą, kuris, kad ir labai trumpą laiką teekzistuodamas, visada yra chemiškas individas kokybės ir kiekybės atžvilgiais. Radijoaktingų elementų skaidymosi greitis labai įvairus; bet tam pačiam elementui jis visada pastovus ir ikišiol jokiu būdu nepaveikiamas nei labai augštomis ar žemomis temperatūromis, nei kitomis priemonėmis, — jis lieka vienodas,

nepareinamai nuo to, ar elementas tiriamas kietas, ar skystas, ar dujų pavidalo. Toks pat lieka ir tada, kai jis chemiškai sujungiamas su įvairiausiais kitais elementais. Skaidymąsi turime taip įsivaizduoti, kad komplikuoto atomo vaizdo pagrindinės dalelės gyvai juda, ir kad kartkartėmis vieno ar kito atomo dalelės užima tokią padėtį, kad atomas susiskaido į dalelytes. Susiskaidančių per laiko vienetą atomų skaičius proporcingas esančiųjų atomų skaičiui arba radijoaktingojo elemento kiekiui; susiskaidančios per laiko vienetą dalelytės pastovios (R u t e r f o r d'a s).

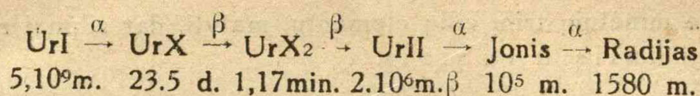
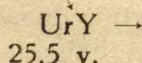
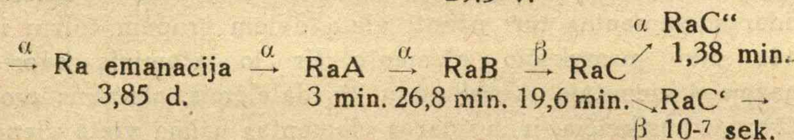
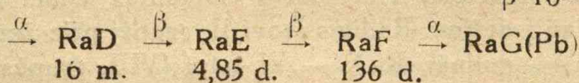
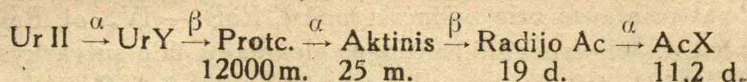
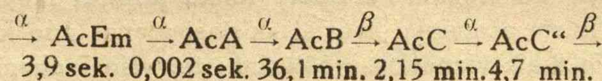
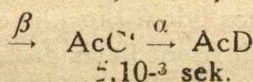
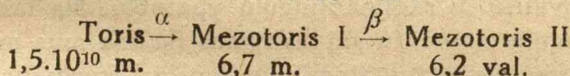
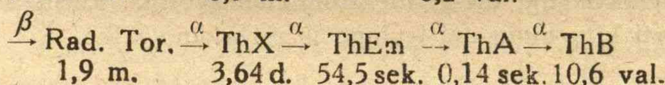
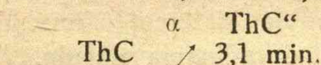
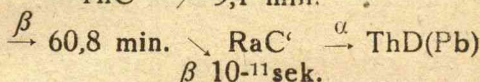
Jei per tam tikrą laiką t. susiskaidė ½ mūsų radjjoaktingosios medžiagos, tai susiskaidyti pusei likusios pusės vėl reikės laiko t. Laikas, reikalingas, radijoaktingam elementui susiskaidyti pusiau, vadinamas s u s i s k a i d y m o p e r i j o d u. Tai yra kiekvienam radijoaktingam elementui pastovus ir pobūdingas dydis (žiūr. lent. ir pusl.).

Šis dėsnis matematiškai taip išreiškiamas: $\frac{a_0}{a_t} = e^{\lambda t}$. $\frac{I}{\lambda} \cdot ln \frac{a_0}{a_t}$ (reakcijos pirmojo laipsnio lygtys, žiūr. pusl.), α_0 yra pirmykštis aktingumas, α_t — aktingumas, praslinkus laikui t; kadangi aktingumai proporcingi kiekiams, tai galime įstatyti ir išskaičiuoti taip pat pirmykštį radijoaktingojo elemento kiekį ir kiekį, praslinkus lakui t. λ yra **skadymosi konstanta.** Jei $a_t = {}^1/_2\, a_0$, tai $t = \frac{I}{\lambda}$ In2, susiskaidymo perijodas, o jei ln $\frac{\alpha_0}{\alpha_t} = I$ tai $t = \frac{I}{\lambda}$; šį laiką vadiname radijoaktingojo elemento g y v a v i m o (buvimo) l a i k u (Lebensdaur). Gyvavimo laikas santykiuoja su skaidymosi perijodu, kaip 1 : ln2 = 1 : 0,693, arba stačiai 1,44 : 1.

Jei radijoaktingo elemento skaidymosi greitis nėra labai mažas arba labai didelis, tai skaidymosi perijodą galime nustatyti tiesiog eksperimentiniu būdu — nustatydami mūsų preparato aktingumo sumažėjimą per tam tikrus laikotarpius, pav. elektroskopu. Jei skaidymosi perijodo negalima nustatyti eksperimentiniu būdu, tai jis, kaip dar matysime, galima išskaičiuoti, tam tikrais spėliojimais.

Radijoaktingieji elementai. Kaip esame matę, susiskaidant radijoaktingam elementui, iš atomo išsiskiria α- arba β- dalelės. Liekana susigrupuoja į naują atomą, ir susidaro naujas elementas, kuris dažniausiai vėl turi radijoaktingų ypatybių. Paaiškin-

sime tai smulkiau radijo elemento pavyzdžiu. Visai švarus radijo preparatas išleidžia tik α- spindulius. Jo skaidymosi greitis labai mažas, taip, kad per tam tikrą laikotarpį negalime nustatyti žymus jo aktingumo sumažėjimas. Tirpiny arba išlydytas jis išskiria dujas, vad. emanaciją, kurias galime išsiurbti ir tokiu būdu atskirti nuo radijo. Šios dujos taip pat radijoaktingos, ir net labai stipriai; jos greit susiskaido ir besiskaidydamos taip pat išleidžia α- daleles. Skaidymosi greitis lengvai galima sekti elektroskopu. Tikslūs matavimai parodė, kad per 3,85 dienos susiskaido pusė jų. Produktas — emanacija — vėl yra kieta medžiaga; pažymima RaA. Iš jos susidaro RaB, kuris išleidžia tik β- spindulius ir t. t. (žiūr. lentelės). Atominis radijo svoris nustatytas 226, o radijo emanacijos — apie 222. Taigi, α- dalelių išspinduliavimas susijęs su 4 vienetų atominio svorio sumažėjimu. Reliatyvus α- dalelės svoris taip pat buvo surastas lygus 4, tad turime padaryti išvadą, jog kiekvienas radijoaktingojo elemento atomas besiskaidydamas atskiria tik vieną α-dalelę. Iš kiekio α- dalelių, išspindintų per tam tikrą laikotarpį iš žinomo radijoaktingojo elemento kiekio, galima nustatyti susiskaidžiusių atomų skaičius, tad ir jo skaidymosi perijodas. 1 gr. Ra išskiria per sekundą apie $3{,}4.\ 10^{10}$ α- dalelių. Iš to išskaičiuojamas bemaž 2000 metų skaidymosi perijodas. Jo gyvavimo laikas pertrumpas, kad jis būtų galėjęs išsilaikyti nuo geologiškų laikų iki šių dienų. Taigi, jis turbūt turi pirmykštę (kilmės substanciją, iš kurios jis lėtai gaminasi. Ši pirmykštė substancija yra u r a n a s. Kadangi visos radijoaktingosios medžiagos skaidosi taisyklingai, tai po pakankamai ilgo laiko pirmykščių ir susidarančių elementų kiekių santykis turi būti visai apibrėžtas. Mūsų pavyzdyje šalia urano susidarys toks radijo kiekis, kad per laiko vienetą iš urano pasigamins lygūs radijo kiekiai, ir tokie pat kiekiai susiskaidys į emanaciją ir t. t. (**radijoaktinga pusiausvyra**). Visi urano mineralai turi lygų kiekių santykį Ur : Ra. Tai įrodo, kad uranas yra pirmykštė substancija. 1-am gr. Ur buvo surasta visada $3.8.10^{-7}$ gr. radijo. Mes žinome tris eiles radijoaktingų elementų, kurių pirmykštės substancijos yra uranas, toris ir aktinis. Galimas dalykas, kad aktinio eilė yra urano eilės šaka (L. M e i t n e'i s). Čia paduotoj lentelėj nurodytos šios eilės (pagal F a j a n s'ą), skaidymosi perijodai ir išskirtųjų spindulių rūšys.

Radijas F yra polonis, o radijas D savo ypatybėmis labai panašus į šviną ir pirmiau buvo kartu su juo izoliuojamas iš urano dervos rūdžių ir vadinamas radijo švinu.

Uranas X galima atskirti nuo urano amonio karbonatu. Uranas tirpsta nusodinimo priemonės pertekliuj, o UrX lieka. Jo aktingumas jau per 24,6 dienos krinta iki pusės pirmykščio dydžio. Grynasis uranas, kuris neturi β- aktingumo, po keleto mėnesių jį vėl įgauna, ir tada galima atskirti nauji UrX kiekiai.

Iš torio druskų tirpinių, veikiant amonijaku, iškrinta, grynasis toris su radijo toriu, o mezotoris ir toris X lieka tirpiny. O. H a h n'a s yra nurodęs metodą mezotoriui gauti iš torio druskų tirpinių.

Be minėtųjų trijų eilių elementų, matyti, dar silpnai radijoaktingi kalis ir rubidis.

Kaip sutvarkyti radijoaktingieji elementai perijodinėj sistėmoj, yra nurodęs Fajans'as. Atsiskaidant vienai α- dalelei susidaręs elementas turi užimti vietą dviem grupėm toliau iš kairės nuo pirmykščio elemento, ir jo atominis svoris sumažėja 4 vienetais. Atsiskaidant β dalelėmis, atominis svoris žymiai nesikeičia, ir susidaręs elementas užima vietą viena grupe toliau į dešinę. Radijas stovi II. grupėj prie žemės šarmų, emanacija — nulinėj, RaA — VI - toj (VIII. grupės elementai taip pat priklauso prie nulinės grupės), RaB — IV. - oj, RaC,— V-oj ir t. t. Jei visus radijoaktingus elementus taip sutvarkysime (žiūr. lent.), tai vienam stulpely tenka talpinti iki 8 įvairių elementų, kurių atominiai svoriai skiriasi vienas nuo kito daugiausia apie 8-ais vienetais. Nežiūrint to, visos chemiškosios elementų savybės tolygios (identiškos), ir chemiškai jų negalima vienos nuo kitos atskirti. Esant jiems greta kits kito, jie galima pažinti tik iš įvairių jų radijoaktingųjų ypatybių. Šis taisyklingas radijoaktingųjų elementų sutvarkymas įgalina mus nustatyti radijoaktingųjų elementų atominius svorius, kurių negalime nustatyti kitu būdu dėl trumpo jų gyvavimo laiko.

Elementai, kurie perijodinėj sistėmoj užima vieną vietą, vadinami **izotopais,** o visa grupė vadinama **plėjada.**

Gale urano bei torio eilių stovįs narys yra elementas, kuris chemiškai tolygus švinui. Švino atominis svoris (207,2) yra tarp atominių svorių RaG (206) ir ThD (208). Ar jis tenka laikyti abiejų mišinių, abejotina. Iš nelabai toringų urano mineralų galima buva gauti švino su mažiausiu atominiu svoriu 206,05, o iš neuraningo torito — švino su didžiausiu ikišiol gautu atominiu svoriu 207,9 (Fajans'as, Hönigschmid'as).

Chemiškosios radijo savybės. Metalinio radijo pagamino 1910 m. Curie ir Debierne'as radijo chlorido elektrolizu. Radijas buvo izoliuotas kaipo amalgama, ir gyvsidabris buvo nudestiliuotas vandenilio atmosferoje. Tuo pačiu metu radijo taip pat gavo Ebler'is, atsargiai suskaidydamas radijo bario acidą [Ra, Ba] $(N_3)_2$, tarp 180—250°. Grynasis radijas yra baltas,

O		I		II		III		IV		V		VI	
			Au 197		Hg 200		Tl 204		Pb 207,2		Bi 209		
							AcC" 206		AcD				
							RaC" 206		RaG 206				
							ThC" 208		ThD 208				
									RaD 210		RaE 210		AcC'
									AcB 210		AcC 210		RaF 210
									ThB 212		ThC 212		ThC' 212
									RaB 214		RaC 214		RaC'$_5$ 214
													AcA 214
													ThA 216
AcEm 218													RaA 218
ThEm 220													
RaEm 222				AcX 222									
RaEm 222				ThX 224									
				Ra 226		Ac 226		RaAc 226					
				MesThl 228		MetThII 228		RaTh 228					
								UrY 230		Protac 230			
								Jo 230					
								Th 232					
								UrX 234		Ur X$_2$ 234		UrII 234	
												Ur I 238	

blizgąs metalas, kuris lydosi 700° temperatūroj. Ore jis greit pasikeičia ir suskaido vandenį. Taigi, chemiškomis savybėmis jis panašus į barį ir priklauso prie antros perijodinės grupės šarminių žemės metalų. Iš radijo junginių ypač turi reikšmės chloridas ir bromidas, kurių tirpumo skirtumais bario junginių atžvilgiu naudojamasi grynai radijo junginiams pagaminti.

Iš 2000 kg. urano gaunamų liekanų, arba iš Joakim'o slėnio Bohemijoj 6000 kg. urano dervos rūdžių gaunama apie 6—8 kg. radijo bario sulfato ir iš to apie 0,2 gr. gryno radijo bromido.

Emanacija. Trijų eilių emanacijos yra sunkios dujos, priklausančios prie kilmingųjų dujų. Geriausiai ištirta radijo emanacija, vadinama taip pat n i t o n u. Nitonas verda — 65° temperatūroj ir lydosi — 71°. Jei leidžiama jam susiskaidyti elektrodais aprūpintame užlydytame evakuotame (beoriame) vamzdyje, tai po kurio laiko spektroskope (žiūr. 465 pusl.) pastebimi pobūdingi **helio** brūkšniai. R a m s a y'u s ir S o d y'u s pirmieji yra pastebėję svarbų reiškinį. Kaip aiškiai parodė paskesnieji tyrinėjimai, helis susidaro iš α- dalelių, kurios yra nustojusios savo elektros krovinių.

Emanacija lengvai absorbuojama kietų medžiagų; kietieji susiskaidymo produktai lieka prilipę prie pastarųjų ir joms suteikia reliatyvų savąjį aktingumą (i n d u k u o t a s r a d i j o a k t i n g u m a s).

1 gr. radijo per metus pagamina 158 cm^3 helio. 1 gr. urano, kuris su radiju yra radijoaktingoj pusiausvyroj, pagamina per 16.000.000 metų 1 cm^3 helio.

Kadangi fergusonite kas 1 gr. Ur yra 26 cm^3 helio, tai šis mineralas turi būti mažiausia 416 milijonų metų. Susiskaidant 1 cm^3 emanacijos iki švino, išsiskiria milžiniškas energijos kiekis, lygus 7.000.000 kal.

Chemiškieji radijo spindulių veikimai. Jonizuojąs radijo spindulių veikimas, kuris ypač liečia α- spndulius bei jų veikimą fotografinės plokštelės, jau buvo minėtas. Be to, dar tenka pridurti, kad florescuojančios ir fosforescuojančios medžiagos sužadina jų švietimą. Kiekviena α- dalelė, krintanti ant cinko sulfido plokštelės, sužadina mažą šviesos žaibą (s c i n t i l i a-

c i j ą), ir tokiu būdu galima skaičiuoti išskirtosios α- dalelės. Daugelis spalvotų mineralų keičia spalvą arba jos nustoja. Stiklas, kuriame yra uždarytas radijo preparatas, ilgainiui pasidaro fijoletinis.

Radijo ir mezotorio preparatai vartojami medicinoje. Beveik visi Termal'o vandenys turi daugiau ar mažiau radijoaktingų medžiagų, ir nuo jų iš dalies pareina gydomasis šių vandenų veikimas.

Perstiprūs radijoaktingo preparato veikimai gyvulio kūno sužadina uždegimus ir skaudžias sunkiai gydomas žaizdas, žudydami pakliuvusių audinių ląsteles.

Šie spinduliai deguonyje pagamina ozoną, suskaido vandenį į jo elementus, ir čia visada susidaro šiek tiek vandenilio peroksido, tad dujų mišinys paprastai turi vandenilio perteklių.

Radijoaktingųjų elementų tyrinėjimas turi didžiausią reikšmę fizikai ir chemijai ir mūsų įsivaizdavimams apie materijos bei kosmo (visatos) struktūrą[1]).

PRATIMAI:

1. Sustatykite lygtis šioms reakcijoms: (a) chromo oksido veikimui aliuminio, (b) stroncio nitrato tirpinio veikimui kalio bichromato tirpinio, (c) kalio hidroksido veikimui chromo hidroksido, ir šiai reakcijai, vykstančiai karštyje priešinga kryptimi, (d) chloro veikimui kalio chromito šarmo pertekliuje (kas čia yra tikroji oksidacijos priemonė?).

2. Kiek deguonies (0^0 ir 760 mm.) gaunama iš vieno molekulinio svorio kalio bichromato (4 punk., 644 pusl.)? Kiek deguonies reikia vienam molekuliniam svoriui chromo (2) chlorido oksiduoti?

[1]) Žiūr. prof. V. Čepinskio „Atomo" ir „Kosmo" 1928 m. liepos — rugpiūčio mėn. 7 ir 8 Nr. Nr. atspausdintos paskaitos: „Didelės fizikos problemos radijoaktingumo šviesoje". Vertėjai.

XLII SKYRIUS.

MANGANAS.

Chemiškieji elemento pažymiai. Manganas tik vienas kairėj septintos perijodinės sistėmos grupės pusėj. Dešiniąją pusę užima halogenai. Jis niekuomet nebūna vienavalentis, kaip halogenai, bet oksidas Mn_2O_7 ir atitinkamoji rūgštis, permanganato rūgštis $HMnO_4$, daugeliu atvejų primena atitinkamą chloro oksidą ir perchlorato rūgštį $HClO_4$. Žemesniųjų mangano oksidų MnO yra bazinis, o Mn_2O_3 — silpnai bazinis. MnO_2 — silpnai rūgštus, MnO_3—stipriau rūgštus, o permanganato rūgštis (išvesta iš Mn_2O_7) yra labai stipri rūgštis. Baziniai mangano oksidai nėra kartu rūgštūs, o rūgštieji oksidai (išskyrus MnO_2) neturi bazinio pobūdžio. Tuo jie skiriasi nuo silpnai rūgščių ir bazinių cinko, aliuminio ir alavo oksidų. Tad turime skirti penkias eiles junginių, kuriose elementas pasireiškia penkiais skirtingais valentingumais. Pirmos ketvirtos ir penktos eilės junginiai pastoviausi ir svarbiausi

1. **Mangano (2) junginiai,** MnO, $Mn(OH)_2$, $MnSO_4$ ir t. t. Šie junginiai užneša (šiek tiek panašūs) į magnio grupės (ir $Fe^{\cdot\cdot}$) junginius. Silpnųjų rūgščių druskos, kaip antai karbonatas ir sulfidas, lengvai pagaminami, o halogenų junginiai hidrolizuojasi tik silpnai.

2. **Mangano (3) junginiai,** Mn_2O_3, $Mn(OH)^3$, $Mn_2(SO_4)_3$, $[MnCl_8]$. Šios druskos savo savybėmis užneša į chromo ir aliuminio druskas, bet dar nepastovesnės negu keturiavalenčio švino jun-

giniai. Jos visiškai hidrolizuojasi mažu vandens kiekiu. Šios druskos fijoletinės spalvos.

3. **Manganitai,** MnO_2, H_2MnO^3, $CaMnO_3$. Šarminių metalų manganitai stipriai hidrolizuojasi, kaip plumbatai ir stanatai.

4. **Manganatai,** MnO_3, H_2MnO_4, K_2MnO_4. Šios druskos analogiškos sulfatams ir chromatams, bet daug lengviau hidrolizuojamos. Laisvoji rūgštis panaši į chlorato rūgštį tuo, kad ji susiskaidydama sudaro augštesnę rūgštį ($HMnO_4$) ir žemesnį oksidą (MnO_2). Druskos žalios spalvos.

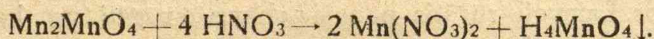
5. Permanganatai, Mn_2O_7, $HMnO_4$, $KMnO_4$. Druskos analogiškos perchloratams ir vandens nesuskaidomos. Jos purpuro raudonumo.

Iš to matome, kad elementas manganas, pereidamas iš vieno valentingumo į kitą, visiškai keičia ir savo pobūdį ir kiekvienu savo junginių pavidalu primena tam tikrą grupę elementų, turinčių tą patį valentingumą.

Manganas gamtoje ir jo gaminimas. Svarbiausios mangano rūdys yra dioksidas MnO_2 — piroliuzitas, kuris visuomet turi geležies junginių priemaišų. Kiti mangano mineralai yra: braunitas Mn_2O_3, oksido hidratas, manganitas $MnO(OH)$, hausmanitas Mn_3O_4 ir mangano špatas $MnCO_3$, kuris izomorfiškas su kalcitu. Metalas paprasčiausiai gaunamas, redukuojant vieną jo oksidų su aliuminiu Goldšmidt'o metodu.

Fiziškosios ir chemiškosios savybės. Metalas manganas turi pilką blizgesį su rausvu atspalviu. Drėgname ore jis oksiduojasi, Manganas lengvai išstumia vandenilį iš praskiestų rūgščių, gamindamas mangano (2) druskas. Jo lydiniai su geležimi, pav., geležies (2) manganas (20—80% mangano) vartojami dailės pramonei.

Oksidai. Mangano (2) oksidas MnO yra žali milteliai, kurie pagaminami, redukuojant betkokį oksidą vandeniliu. **Hausmanitas** Mn_3O_4 raudonai rusvas. Šios sudėties oksidas gaunamas, kaitinant betkokį oksidą ore; čia įvyksta redukcija, arba oksidacija (palyg. 608 pusl.). Šis oksidas greičiau atitinka raudonšvinį („sūriką") Pb_3O_4 (608 pusl.) negu oksidą Fe_3O_4, nes su praskiestomis rūgštimis jis sudaro tirpstančią mangano (2) druską ir dioksido nuosėdas:



$$Mn_2MnO_4 + 4\,HNO_3 \rightarrow 2\,Mn(NO_3)_2 + H_4MnO_4\downarrow.$$

Dioksido hidratas H_4MnO_4 pamažėl nustoja vandens. Hausmanitas sudaro ketvirtaines prizmas. Pagal jo elgimąsi rūgščių atžvilgiu ir krikštolines jo lygtis šis oksidas reikia laikyti greičiau mangano ortomanganitu Mn_2MnO_4 negu mangano (2) oksido dariniu $Mn(MnO_2)_2$, kuris būtų buvęs špinelis (591 pusl.). Magnetinis geležies oksidas $Fe(FeO_2)_2$, kaip špineliai, priklauso prie taisyklingosios sistėmos. **Mangano oksidas** Mn_2O_3 rusvai juodas ir susidaro, kaitinant kitą oksidą deguonyje. Praskiestų rūgščių atžvilgiu jis elgiasi, kaip ir mangano manganitas $Mn.MnO_3$, nes sudaro tirpstančią mangano (2) druską ir mangano dioksidą.

Mangano dioksidas MnO_2 juodas ir grynas paprasčiausiai gaunamas, vidutiniai kaitinant mangano nitratą. Šio dioksido hidratai pasigamina, esant tik dabar minėtoms reakcijoms ir, oksiduojant suspenduotą vandeny mangano (2) hidroksidą hipochloritu ar hipobromitu. Mangano dioksidas nėra peroksidas siaura žodžio prasme (palyg. 220 pusl.). Jis vartojamas chloro gamybai, nors elektrolizinis procesas šį senesnįjį metodą pamažėl išstumia. Stiklo gamyboje (žiūrėk ten) jis naudojamas pasigaminusiam iš smėlio priemaišų žaliajam geležies (2) oksido silikatui oksiduoti į šviesiai geltoną geležies oksido junginį. Ametistinė pasigaminusio čia mangano silikato spalva neitralizuoja geltonąją spalvą. Leclanché's elektros elemente mangano dioksidas yra depoliarizatoriumi (580 pusl.).

Mangano trioksidas MnO_3 yra raudoni nepastovūs milteliai, o **mangano heptoksidas Mn_2O_7** — rusvai žalias aliejus (žiūrėk žemiau).

Pakaitinus betkurį iš šių oksidų su kokia nors rūgštimi, gaunama atitinkamoji mangano (2) druska. Šios eilės druskos iš tikrųjų yra vieninteliai pastovūs mangano junginiai su rūgštimis. Šiame procese oksidai, turį daugiau deguonies negu MnO, išskiria deguonį arba oksiduoja rūgštį (palyg. 109 pusl.). Pakaitinus oksidus su bazėmis, esant oro pritekliui, visuomet pasigamina manganatai. Oksidai, turį mažiau deguonies negu MnO_3, ima trūkstantį deguonies kiekį iš oro.

Mangano (2) Juginiai. Mangano (2) druskos pasigamina, veikiant rūgštims karbonatą arba vieną iš oksidų. Taip antai, **chloridas** $MnCl_2.4H_2O$ gaunamas šviesiai rožiniais krištolais, gaminant chlorą iš mangano dioksido druskos rūgšties (109 pusl.). Mangano (2) hidroksidas $Mn(OH)_2$ nusodinamas bazėmis iš mangano (2) druskų tirpinių baltų nuosėdų pavidalu. Amonio druskos šias nuosėdas ištirpina, ir jų buvimas taip pat sukliudo nusodinti mangano (2) hidroksidą (palyg. magnio hidroksidą, 558 pusl.). Ore mangano (2) hidroksidas greit tamsėja ir pereina į mangano oksido hidratą MnO(OH).

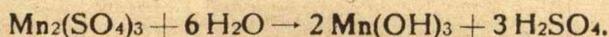
Mangano (2) sulfatas, būdamas hidratas, sudaro rožinės spalvos krištolus. Žemiau 6° iš tirpinio išsiskiria mangano kuparvosas, $MnSO_4.7H_2O$. Tarp 7° ir 20° gaunami trikklininiai krištolai, $MnSO_4.5H_2O$, izomorfiški su $CuSO_4.5H_2O$. Augščiau 25° susidaro monosimetrinės prizmės $MnSO_4.4H_2O$. Šių hidratų garų stangrumas įvairus, ir jie pareinamai nuo vyraujančio garų spaudimo, pereina vienas į kitą (žiūr. 74 pusl.).

Mangano (2) karbonatas $MnCO_3$ yra balti milteliai, pagaminami nusodinant. Sulfidas MnS gaunamas žalių miltelių pavidalu, leidžiant sieros vandenilį pro bet kokį oksidą. Žinomesnis hidratinis, mėsos spalvos mangano sulfidas $MnS.H_2O$, kuris nusodinamas amonio sulfidu iš mangano druskų. Mangano sul-

fidas ištirpinamas mineralinėmis rūgštimis ir net acto rūgštimi, tad jis negali būti nusodinamas sieros vandeniliu.

Silpnų rūgščių mangano (2) druskos, kaip antai karbonatas ir sulfidas, ore tamsėja, besioksiduodamas į mangano oksido hidratą. Kaip esame matę, panašiu būdu oksiduojasi ir mangano (2-hidroksidas, kaip tik iš šių druskų hidrolizo būdu susidaro mangano (2) hidroksidas. Apskritai, mangano (2) druskos labai panašios į alavo (2), chromo (2) ir geležies (2) druskas; bet stipriųjų rūgščių mangano (2) druskos, priešingai atitinkamosioms trijų kitų metalų druskoms, nesioksiduoja ore.

Mangano (3) junginiai. Mangano hidroksidas, sudarąs šios junginių eilės pagrindą, iškrinta iš amonijakinio mangano (2) druskos tirpinio, veikiant jį orui. **Chlorido** $MnCl_3$ gaunamo veikiant druskos rūgščiai mangano dioksidą (palyg. 109 pusl.), bet lengvai nustoja choro ir negali būti izoliuotas. Žinomos dvigubos druskos, kaip antai $MnCl_3 . 2KCl$ ir $MnF_3 . 2KF . 2H_2O$. Mangano sulfatas $Mn_2(SO_4)_3$ gaunamas fijoletinių miltelių pavidalu, kaitinant mangano dioksido hidratą su koncentruota sieros rūgštimi iki 160°. Jis lydosi ore ir greit hidrolizuojamas šaltyje net mažais vandens kiekiais:



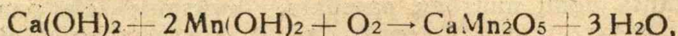
$$Mn_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Mn(OH)_3 + 3\,H_2SO_4.$$

Cezio mangano alūnas $Cs_2SO_4 . Mn_2(SO_4)_3 . 24H_2O$, matyti pastoviausias šios eilės junginys.

Be to, žinomi reliatyviai pastovūs trivalenčio mangano junginiai su fosforo rūgštimi, rūgštymų rūgštimi ir acto rūgštimi.

Manganitai. Paprastos sudėties manganitai, kurie išvedami iš $H_2MnO_3 (= H_2O . MnO_2)$ arba $H_4MnO_4 (= 2H_2O . MnO_2)$, nėra žinomi. Kaikurie, palyginti paprastos sudėties, manganitai susidaro **Veldon'o vyksme,** vykstant pašalinio mangano (2) chlorido regeneracijai. Skystis sumaišomas su gesintomis kalkėmis ir į tokiu būdu gautas kalcio hidroksido ir mangano (2) hidroksido nuosėdas įpučiama oro. Čia susidaro juodi kalcio mangani-

tai, kaip antai $CaMnO_3$ (= $CaO.MnO_2$) ir $CaMn_2O_5$ ($CaO.2MnO_2$):



$$Ca(OH)_2 + 2\,Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow CaMn_2O_5 + 3\,H_2O,$$

kurie druskos rūgšties atžvilgiu elgiasi taip, kaip mangano dioksido ir kalcio oksido mišiniai. Kaip jau buvo pastebėta (662 pusl.), oksidai Mn_3O_4 ir Mn_2O_3 galima laikyti mangano manganitais.

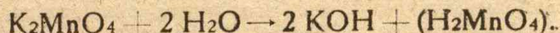
Keturiavalentis manganas teturi labai silpnas bazines savybes. Jo tamsiai rusvas tirpinys stiprioje sieros rūgštyje gaunamas, elektrolizuojant mangano sulfato tirpinius. Keturiavalenčio mangano fosfatas taip pat maždaug pastovus pakankamai stipriame fosforo rūgšties tirpinyje.

Manganatai. Sulydžius mangano oksidą su kalcio karbonatu ir kalio nitratu, gaunamas žalias lydinys, sudarąs žalią tirpinį; iš šio iškrištolėja kalio manganatas K_2MnO_4 juodų, rombinių krištolų pavidalu, kurie izomorfiški su kalio sulfato krištolais:



$$K_2CO_3 + MnO_2 + O \rightarrow K_2MnO_4 + CO_2.$$

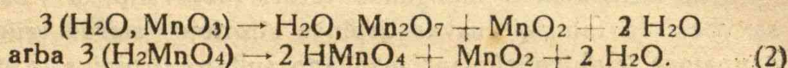
Pati rūgštis H_2MnO_5 nėra žinoma, bet ji turi būti labai silpna (rūgštis), nes jos kalio druska lengvai hidrolizuojasi. Ištirpinta druska pastovi tik laisvo šarmo akivaizdoje: šarmo hidroksilo jonai pastumia vandens disocijaciją ir tuo būdu veikia priešingai hidrolizui. Jei sumažinsime hidroksilo jonų koncentraciją, praskiesdami tirpinį arba dar geriau, neitralizuosime šarmą silpna rūgštimi, kaip antai anglio rūgštimi ar acto rūgštimi, tai druska hidrolizuosis sulig šiomis lygtimis:



$$K_2MnO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,KOH + (H_2MnO_4).$$

Laisvoji rūgštis tuojau pasikeičia taip, kad viena dalis oksiduojasi į permangano rūgštį, suteikdama tirpiniui purpuro raudo-

numo spalvą, o antra dalis redukuojama į mangano dioksidą, iškrintantį juodų nuosėdų pavidalu. Vyksmas čia panašus į chloro rūgšties vyksmą (190 pusl.). Sustatant lygtis reikia turėti galvoje, kad manganato rūgštis turi sudėtį $H_2O.MnO_3$, ir pasikeičia taip, kad duoda $H_2O.\ Mn_2O_7$ ir MnO_2. Tokiu būdu, kiekviena molekula H_2MnO_4, besiredukuodama į molekulą MnO_2, atpalaiduoja vieną atomą deguonies, o $2(H_2O.MnO_3)+O$ virsta $H_2O.\ Mn_2O_7 + H_3O$:



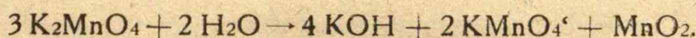
$$3\,(H_2O, MnO_3) \rightarrow H_2O, Mn_2O_7 + MnO_2 + 2\,H_2O$$
$$\text{arba}\ 3\,(H_2MnO_4) \rightarrow 2\,HMnO_4 + MnO_2 + 2\,H_2O. \quad (2)$$

Kalio šarmo akivaizdoj (lygtys (1)) pasigamina nelaisva permanganato rūgštis, o, vietoj jos, kalio permanganatas:



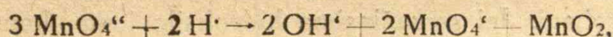
$$2\,KOH + 2\,HMnO_4 \rightarrow 2\,KMnO_4 + 2\,H_2O. \quad (3)$$

Padaugindami lygtis (2) iš 3, išleisdami manganato rūgštį ir sudėdami šias trejas dalines lygtis, gauname lygtis, reiškiančias visą vyksmą:



$$3\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,KOH + 2\,KMnO_4' + MnO_2.$$

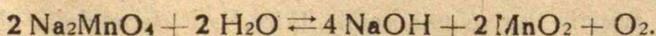
Jonų lygtys kurkas paprastesnės:



$$3\,MnO_4'' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,OH' + 2\,MnO_4' + MnO_2.$$

Šarminis permanganato tirpinys lengvai veikia, oksiduodamas medžiagas. Rūgštymų r. jis paverčia į alkolį, acto r. ir anglio dioksidą.

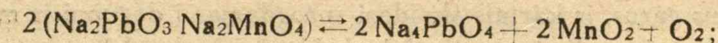
Jei vandens garai leidžiami pro šarmų manganatus, tai išsiskiria deguonis:



$$2\,Na_2MnO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,NaOH + 2\,MnO_2 + O_2.$$

Šis vyksmas apverčiamas: natrio hidroksido ir mangano dioksido mišinys

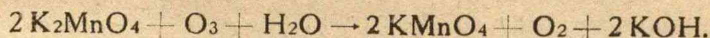
gali deguonį vėl sunaudoti. Šis metodas ne labai tėra tinkamas deguoniui gaminti. Visai analogiškai elgiasi taip pat ekvimolekulinis natrio plumbato ir natrio manganato mišinys:



$$2\,(Na_2PbO_3\;Na_2MnO_4) \rightleftarrows 2\,Na_4PbO_4 + 2\,MnO_2 + O_2;$$

leidžiant vandens garus, reakcija vyksta iš kairės į dešinę, o leidžiant paskui orą — iš dešinės į kairę. Tai yra G. Kassner'io plumboksano metodas.

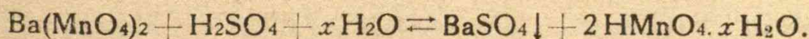
Permanganatai. Kalio permanganatas $KMnO_4$ **pasigamina**, kaip augščiau nurodyta, manganato hidrolizu ir, išgarinus tirpinį, gaunamas purpuriniais krištolais su žalsvu paviršiaus blizgesiu. Krištolai rombinių prizmų pavidalo izomorfiški su kalio perchloratu. Norint išvengti nustojimo mangano, iškrintančio dioksido pavidalu, technikoje reakcija vedama kiek kitaip, — leidžiant azoną per manganato tirpinį:



$$2\,K_2MnO_4 + O_3 + H_2O \rightarrow 2\,KMnO_4 + O_2 + 2\,KOH.$$

Permanganatas taip pat pagaminamas, manganato tirpinį elektroliziniu būdu oksiduojant.

Natrio permanganatas pagaminamas panašiu būdu. Jis žinomas tik tirpiny, kuris vadinamas „kondišku dezinfekcijos skysčiu"; jo veikimas pareina nuo natrio permanganato oksiduojamosios savybės. **Permanganato rūgštis** labai stipri rūgštis, t. y. ji stipriai jonizuota vandeniniame tirpiny. Kietas šios rūgšties hidratas galima gauti rusvais krištolais, jei į bario permanganato tirpinį įdedama sieros rūgšties, ir filtratas išgarinamas:



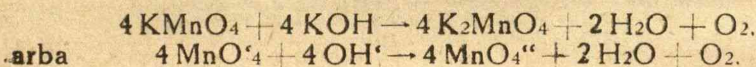
$$Ba(MnO_4)_2 + H_2SO_4 + x\,H_2O \rightleftarrows BaSO_4\downarrow + 2\,HMnO_4.x\,H_2O.$$

Pakaitintas iki maždaug 32°, šis hidratas skaidosi į deguonį ir mangano dioksidą. Jei truputys sausų kalio permanganato mil-

telių pašlapinama koncentruota sieros rūgštimi, tai pasigamina rusvokai žali aliejiniai permangano rūgšties anhidrido (mangano heptoksido) Mn_2O_7 lašai. Šis junginys garus (dylus), išskiria mėlynus garus, ir kartais skaidosi sprogdamas į deguonį ir mangano dioksidą. Jis taip stipriai oksiduoja, kad tokios degamosios medžiagos, kaip antai popierius, eteras ir šviečiamosios dujos, paliesdamos jį užsidega.

Kalio permanganatas dažnai vartojamas **oksidacijos** tikslams. Tuo metu vykstą vyksmai įvairūs, ir pareina nuo to, ar reakcija (1) vyksta šarminiame, (2) — rūgščiame ar (3) — neitraliame tirpiny.

1. Šarminiame tirpiny šis vyksmas, kuriuo gaminasi permanganatas, apsiverčia, ir tirpinys manganato nudažomas žaliai:



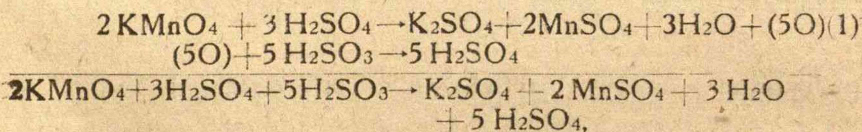
$$4\,KMnO_4 + 4\,KOH \rightarrow 4\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O + O_2.$$

arba $$4\,MnO'_4 + 4\,OH' \rightarrow 4\,MnO_4'' + 2\,H_2O + O_2.$$

Oksiduojamos medžiagos akivaizdoje redukcija eina toliau iki mangano dioksido. Schėmiškai ši redukcija galima taip atvaizduoti: $Mn_2O_7 \rightarrow 2MnO_2 + 3O$. Taigi, šarminiame tirpiny 2 molekulos permanganato suteikia oksiduojamajai medžiagai 3 atomus deguonies.

2. Rūgščiame tirpiny kalio permanganatas redukuojamas iki mangano (2) druskos.

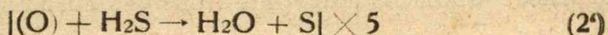
Pav., leidžiant sieros dioksido dujas į kalio permanganato sieros rūgšties tirpinį, vyksta šios reakcijos:



$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + (5O) \quad (1)$$
$$(5O) + 5\,H_2SO_3 \rightarrow 5\,H_2SO_4$$
$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2SO_3 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,H_2SO_4,$$

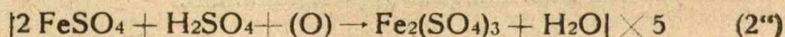
Kitais atvejais dalinosios lygtys (1) lieka nepakeistos, o kitos dalinosios lygtys, žinoma, keičiasi kartu su oksiduojamąja me-

džiaga. Taip antai, sieros vandenilio oksidacija vyksta tokiomis lygtimis:



$$|(O) + H_2S \rightarrow H_2O + S| \times 5 \qquad (2')$$

geležies (2) sulfatas oksiduojamas į geležies (3) sulfatą:



$$|2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + (O) \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O| \times 5 \qquad (2'')$$

Daugelis oksidacijos reakcijų, vykstančių dėl permanganato tirpinio, priklauso prie tiksliausių tūrio analizo metodų. Kadangi permanganato tirpinys purpuro raudonumo, o mangano druskos tirpinys beveik bespalvis, tai visai nėra reikalo naudotis indikatoriumi. Nustatytas (titruotas) permanganato tirpinys tekinamas iš biuretės į analizuojamą tirpinį, kol raudonoji spalva nebenyksta. Šis taškas reikia nustatyti labai tiksliai ir iš suvartoto permanganato tirpinio $cm.^3$ skaičiaus galima išskaičiuoti geležies (2) druskos, rūgštymų rūgšties, azotinės rūgšties arba kitos paimtos oksiduojamosios medžiagos kiekis. Azotinė rūgštis oksiduojama į azoto rūgštį.

3. Sausas kalio permanganatas kaitinamas skaidosi šiuo būdu:



$$2\,KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_4 + O_2.$$

Neitralus permanganatas taip pat stipriai oksiduoja. Pav., jei šios druskos milteliai sušlapinami glicerinu, tai ši masė tuoj pati užsidega. Prisilietęs odos, permanganatas redukuojamas į mangano dioksidą; panašiai oksiduodamas, permanganatas sunaikina mikro organizmus.

Analizinės mangano junginių reakcijos. Dažniausiai užtinkamos mangano jonų rūšys yra šios: šviesiai rožinis mangano (2) jonas $Mn^{\cdot\cdot}$, purpuro raudonumo permanganato jonas MnO_4' ir žalias manganato jonas MnO_4''.

Mangano (2) junginiai su amonio sulfidu sudaro mėsos spalvos hidratinį sulfidą, tirpstantį rūgštyse, Bazės nusodina baltąjį hidroksidą, tamsėjantį dėl oksidacijos ore ir tirpstantį amonio druskose. Juodasis hidratinis dioksidas nusodinamas hipohalogenitų.

Visi mangano junginiai suteikia borakso perlui ametistinę spalvą, kuri dingsta redukuojamojoj liepsnoj. Pobūdingas taip pat žaliasis lydinys, kurį mangano junginiai sudaro su soda ir salietra, ir kuris pareina nuo manganato pasigaminimo.

PRATIMAI:

1. Koks mangano valentingumas oksiduose Mn_3O_4 ir Mn_2O_3, laikant juos manganitais?
2. Formuluokite vyksmą, vykstantį rūgštymų rūgštį ir azotinę rūgštį oksiduojant kalio permanganatu rūgščiame tirpiny.

XLIII SKYRIUS.

GELEŽIS, KOBALTAS, NIKELIS.

Elementai geležis (Fe, atom. svor. 55,84), kobaltas (Co, atom. sv. 58,97) ir nikelis (Ni, atom. sv. 58,68), sudarą glaudžią grupę, nepasireiškia atitinkamais tolesniųjų perijodų nariais, kaip ikišiol nagrinėtos grupės. Jie yra kaimyniniai pirmojo didžiojo perijodo nariai, stovį tarp pirmos ir antros jo oktavos (313 pusl.), ir sudaro pereinamąją grupę tarp gretimų elementų šiose oktavose. Taip antai, geležis sudaro ferratus $M_2^IFe^{VI}O_4$, geležies (3) druskas $Fe^{III}Cl_3$ ir geležies (2) druskas $Fe^{II}Cl_2$. Šie junginiai atitinka chromatus ir manganatus, chromo (3) ir mangano (3), ir chromo (2) ir mangano (2) druskas. Kobaltas sudaro kobalto (3) ir kobalto (2) druskas, kaip antai $Co_2^{III}(SO_4)_3$ ir $Co^{II}Cl_2$. Nikelis sudaro tik tokias druskas, kuriose jis dvivalentis, pav. $NiCl_2$; taigi, jis sudaro perėjimą nuo geležies ir kobalto į varį ir cinką, kurie yra dvivalenčiai. Šios grupės metalai magnetiniai.

G E L E Ž I S Fe.

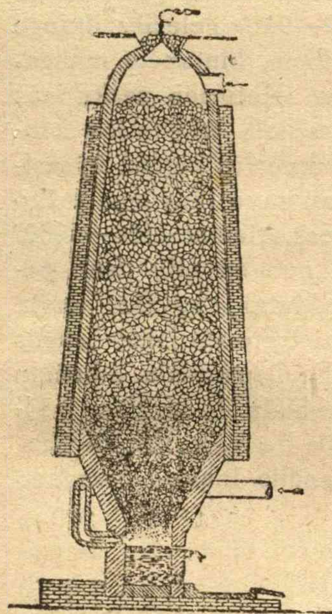
Chemiškieji šio elemento pažymiai. Oksidai ir hidroksidai FeO ir $Fe(OH)_2$, Fe_2O_3 ir $Fe(OH)_3$ baziški, bet pirmieji baziškesni negu antrieji. Geležies (2) druskos, išvestos iš $Fe(OH)_2$, panašios į magnio grupės $Cr^{\cdot\cdot}$ ir $Mn^{\cdot\cdot}$ druskas, ir tirpinyje silpnai hidrolizuojasi. Geležies (3) druskos, kurios išvedamos iš geležies hidroksido $Fe(OH)_3$, panašios į $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ ir $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ druskas, ir stipriai hidrolizuojasi. Bet geležies (3) hidroksidas dar mažiau rūgštus negu chromo hidroksidas. Geležis sudaro taip pat keletą feratų, pav.

K_2FeO_4, $CaFeO_4$, kurie išvedami iš rūgšties H_2FeO_4. Ši rūgštis, panašiai kaip mangano rūgštis H_2MnO_4, tiek nepastovi, kad negali būti izoliuota. Geležis labai lengvai sudaro kompleksines druskas, kuriose ji esti sudedamąja anijonų dalimi. Geležies (2) druskos nuo daugumo mangano (2) druskų skiriasi tuo, kad jos ore greit oksiduojasi į geležies (3) druskas ir tuo panašios į chromo (2) ir alavo (2) druskas.

Geležis gamtoje. Laisva geležis gamtoje nėra išsiplatinusi, jos yra labai susmulkintos kaikuriuose bazaltuose, o taip pat ir daugelis meteoritų iš jos susideda. Meteorito geležis skiriasi nuo žemėje randamos geležies tuo, kad ji turi 3—8% nikelio. Svarbiausios geležies rūdys yra oksidai, hematitas Fe_2O_3, magnetitas Fe_3O_4, ir karbonatas $FeCO_3$ — geležies špatas. Hematitas kraujo spalvos ir, daugiausia, plaušų struktūros; jo užeinama taip pat ir juodais, blizgančiais, romboedriniais krištolais (geležies blizgutis). Labai dažnai užtinkama geležies oksidų hidratų su kintančiais vandens kiekiais, kurie vadinami rusvomis gelžuonomis (geležynu). Geležies špatas šviesiai rusvos spalvos ir romboedrinės struktūros; jis izomorfiškas su kalkių špatu. Piritas FeS_2 sudaro blizgančius aukso geltonumo, pentagondodekaedrus. Geležies junginiai sudaro svarbią sudedamąją hemoglobino dalį ir, be abejo turi didelę reikšmę gyvių kraujo funkcijose. Amonio sulfido su organiškais geležies junginiais, esančiais ląstelių audiniuose, savitarpio veikimo dėka, oda nusidažo juoda spalva dėl geležies (2) sulfido pasigaminimo.

Geležies metalurgija. Geležies rūdys susmulkinamos ir iš pradžių apdeginamos — rūdims atpalaiduoti nuo vandens bei anglio dioksido ir sieros metalams oksiduoti. Apdegintos rūdys redukuojamos augštosiose krosnyse koksu. Rūdžių priemaišos, kaip antai kalkės ir magnis arba silicio rūgštis ir molis, kartu turi būti sudzinzdrinamos (sugelžuoninamos) t. y. paverčiamos į lengvai lydomus dvigubus junginius. Jei priemaišos bazinės, tai prie rūdžių pridedama silicio rūgšties, o jei — rūgščios, tai pridėtina kalkių. Esant reikiamam rūdžių kokso ir pridedamųjų medžiagų santykiui, šis vyksmas galima varyti augštojoj krosnyj

(109 pieš.) nepertraukiamai. Geležis ir dzinzdros susirenka ant dugno atskirais sluogsniais. Žemutinėje krosnies dalyje tam tikrais vamzdžiais įpučiama 700—800° temperat. oro, vad. dumplių oro, o viršutinė krosnies anga uždaroma kūgiu, kuris nuleidžiamas tik laikinai, kai pridedama reikalingų medžiagų. Dujos, turinčios daug anglio oksido, nuvedamos šoniniu vamzdžiu ir naudojamos dumplių oro srovei šildyti ir dujų mašinoms varyti.



108 pieš.

Svarbiausia reakcija čia vyksta tarp anglio monoksido, kurs gaminasi, veikiant orui anglio perteklių, ir geležies oksido:



$$Fe_3O_4 + 4\,CO \rightleftarrows 3\,Fe + 4\,CO_2.$$

Kadangi šis vyksmas yra apverčiamas, todėl reikalingas žymus anglio oksido perteklius. Pasigaminęs anglio monoksido kiekis, pareidamas nuo vyksmo vykimo sąlygų, yra apie 2—15 sykių didesnis už iš tikrųjų reikalingą. Anglio dioksido ir anglio monoksido tūrių santykis 650° temper. yra 61 : 39, o 800° temperatūroje — 7 : 93.

Vyksmai, vykstą viršutinėje augštosios krosnies dalyje, t. y. pirmutinėje šildymo zonoje, yra tęsinys apdeginimo vyksmo, kuriam rūdys buvo pirmiau pasidavusios. Šioj zonoj temperatūra siekia bemaž 400°. Toliau apačioj, redukcijos zonoje, temperatūra pakyla bemaž iki 1000°, ir čia vyksta geležies oksido redukcija anglio monoksidu į metalinę geležį, bet geležies lydymosi temperatūros šioje srityje dar nepasiekiama. Krosnyje esanti medžiaga patenka dabar į suanglėjimo zoną, kur geležis ištirpina anglį, ir pasekmė yra ta, kad geležies lydymosi temperatūra puola, ir gaminasi lydytas spyžius (lyd. tašk. 1200°), kuris susirenka ant dugno. Tik šioje zonoje susidaro dzinzdrų, nes jei jų (geležuonių) būtų jau pirmiau pasigaminę, tai dėl silikato pasiga-

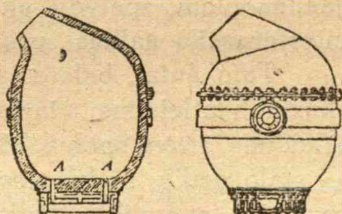
minimo būtų susidarę geležies nuostolių. Geležis renkasi žemiau dzinzdrų ir beveik kas šešios valandos nuleidžiama iš apatinės angos.

Spyžius ir kalioji geležis. Paprastai technikoje grynos geležies negaminama, nes ji būtų daugumui tikslų perminkšta. Geležis, gauta augštojoj krosny, turi 92—94% geležies drauge su 2,6—4,3% anglio, dažnai tiek pat silicio, kintančių mangano kiekių ir šiek tiek fosforo ir sieros. Keturios paskutinės sudedamosios dalys pasigamina karščiausioje augštosios krosnies zonoje, jų deguonies junginius redukuojant angliu, ir susilydo su geležimi. Spyžius (ketus) žemiau savo lydymosi taško neminkštėja, kaip kalioji geležis, o lydosi griežtai 1150—1250° temperatūra; tai (t-ros dydis) pareina nuo esančių jame pašalinių medžiagų kiekio. Greitai atšaldytas spyžius virsta baltuoju spyžiumi, kuris labai trapus; jame anglis chemiškai prijungtas geležies karbido Fe_3C pavidalu. Lėčiau šaldant, dalis anglio išsiskiria grafito pavidalu, ir susidaro pilkasis spyžius. Veidrodinė geležis yra spyžius, turįs 5—20% mangano ir paprastąjį anglio kiekį. Mangano geležis turi 20—80% mangano.

Kalioji geležis. Skirtinga nuo spyžiaus, kalioji geležis teturi tik 0,1—0,5% anglio; ji galima kalti, suvirinti ir tęsti (traukti). Norint iš žaliosios geležies gauti kaliąją geležį, reikia iš jos (iš žaliosios geležies) oksidacijos būdu atimti anglio perteklius; tai įvykdoma tam tikruose židiniuose gruzdinant arba pudlinguojant (angl. puddle — maišyti). Gruzdinant žalioji geležis sulydoma geležiniuose židiniuose, ir paskui, pučiant orą, pagaminamos daug geležies oksido turinčios dzinzdros, kurios sukelia anglio oksidaciją. Pudlingavimo vyksmas pobūdingas tuo, kad žalioji geležis ant sluogsnio bazinio geležies silikato ir geležies oksidų, kurie sudaro liepsnos krosnies dugą, išsilydo. Anglis, silicis ir fosforas, jungiasi su oksido deguonimi; anglio oksidas išsiskiria, o silicio rūgštis ir fosforo rūgštys, sudzinzdrinamos. Dzinzdrose (gelžuonose) siera virsta geležies (2) sulfidu. Geležis maišoma geležiniais maišikliais (pudlinguojama) ir, tapusi švari, tirštėja, kol, galiausiai, galima tęsti į gabalus ir pašalinti iš jos dzinzdros kalant. Jau žemiau

1000° tiek suminkštėja, kad galima suvirinti, ir lydosi 1550° temperatūra arba dar žemesne; tai pareina nuo jos grynumo laipsnio. Nedidelės fosforo priemaišos geležį daro lūžią šaltyje (šaltalūžė). Maži geležies sulfido kiekiai daro ją trapią karštyje („raudonlūžė") ir nekalią (netinkamą kalti).

Plienas. Pliene yra ne daugiau, kaip 1,5% anglio ir jame nėra fosforo, sieros ir silicio. Įrankių pliene yra 0,9—1,5% anglio, statybos pliene 0,2—0,6% ir minkštajame pliene 0,2% arba dar mažiau. Plienas turi kaliosios geležies ir spyžiaus savybes, nes jis kietas ir stamantrus (elastingas) ir tinkamas kalti ir virinti, jei anglio kiekis jame nežymus. Metodai, kuriais plienas gaminamas, labai įvairūs. pav., kalioji geležis, kaitinant anglyje, galima vėl paversti plienu (cementacija). Didžiausią reikšmę turi Bessemer'o vyksmas. Lydytas spyžius pilamas į konverterį (kriaušę; 110 pieš.) ir į jį pro A pučiama oro srovė. Silicio, mangano, anglio, sieros ir mažos geležies dalies oksidacijos dėka atsipalaiduoja tiek šilimos, kad šios masės temperatūra pakyla augščiau kaliosios geležies lydymosi taško. Pridėjus gryno spyžiaus, kaliosios geležies ar medžių anglių plienas, galiausiai, įgauna pageidaujamą anglio kiekį. Galiausiai, apversdami konverterį, išpila iš pradžių susidariusias dzinzdras, o paskui išlydytąjį plieną — į lytis (formas). Jei spyžiuje yra daug fosforo, tai šio elemento oksidas, pasireiškiąs oro srovės įtakoje, vėl redukuojamas geležimi. Tokiais atvejais vidujinis konventerio smėlio ir molio pamušalas (išklojimas) paprastame besemeriniame konventery pakeičiamas baziniu pamušalu, kuriame yra kalkių ir magnezijos; tada pasigamina dzinzdrų, kuriose yra bazinio kalcio fosfato. Šiame „baziniame" metode fosforas, kurio degimo šilima labai žymi, užima silicio vietą tikką aprašytame „rūgščiame" metode. Fosforas lengvai sudzinzdrinamas į bazinį kalcio fosfatą. Š. Bessemer'o vyksmo modifikacija žinoma Thomo-Gilchrist'o vyksmo vardu. Sutrintos į miltelius dzinzdros („Thomo šlakas", arba „tomamilčiai") yra brangios trąšos.



109 pieš.

Siemens'o-Martin'o metodu spyžius lydomas tiglio pavidalo dubeny, išklotame smėliu, ir potam į jį dedama kiek reikiant kaliosios geležies liekanų (atmiešti) ir gematito. Šios medžiagos lydomos dujiniu kuru 8 — 10 valandų, kol paimtas išbandyti kiekis kalant parodys, kad vyksmas baigtas.

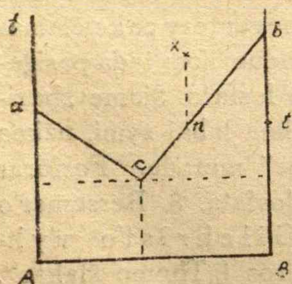
Tuomet gaminys (produktas) išleidžiamas pro laiduką (bėgtuvą, arba kraną) ir pilamas į lytis (į liejamąsias formas). Jis pasižymi dideliu savo homogeniškumu. Itin geroms plieno rūšims pagaminti, žalioji geležis perlydoma elektros krosnyse (Stassan'o, Kijellin'o) ir rafinuojama.

Vokietija 1912 metais pagamino 17.869.000 tonų geležies 1.100 milijonų markių vertės.

Plieno savybės. — Įkaitintas iki raudonumo ir paskui lėtai atšaldytas plienas, palyginti, minkštas. Staiga atšaldytas (užgrūdytas), jis įgauna didesnį kietumą negu stiklas, ir, jei jis paskui atsargiai kaitinamas iki tam tikros temperatūros, tai kietumas gali būti sumažintas iki betkurio laipsnio. Šis vyksmas vadinamas „atleidimu". Kaitinant plieną, paviršiuje pasigamina ploni, spalvoti oksido sluogsneliai, pagal kurių spalvų interferenciją galima spręsti apie atsileidimo laipsnį.

Taip antai, balsvai gelsva spalva (430 — 450°) atitinka skustuvo atleidimą, tamsiai geltona spalva (470°) — peiliukų atleidimą, rusva spalva (490 — 510°) — žirklių, purpurinė (520°) — stalo peilių; mėlyna spalva (530 — 570°) nurodo laikrodžio spraigčio (spyruoklės) ir kardo ašmenų, o tamsiai mėlyna (610°) — pjūklo atleidimą. Išskyrus laikrodžių spraigčius, šie oksido sluogsneliai paskui pašalinami nuo visų daiktų nudailinant (nušlifuojant).

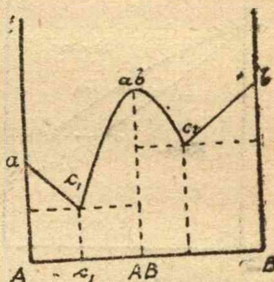
Ypatingosioms plieno savybėms suprasti, turime prisiminti, kad plienas, kaip ir visos praktiškai pritaikinamos geležies rūšys, yra geležies lydinys su angliu.



1 0 pieš.

Lydymosi taško diagramos. Kad galėtume suprasti pinklią (komplikuotą) Fe — C sistėmą, turime iš anksto kiek išsitarti apie paprastąsias dvinares sistėmas. Jei į besilydančią medžiagą įdedama kitos medž., tai jos lydymosi taškas pažeminamas. Lydymosi taško pažeminimo dėsnius jau esame pažinę. Tam grafiškai išreikšti, ant ordinatos atidedame lydymosi temperatūras, o ant abscisų — skystosios fazės sudėtį. III pav a rodo grynosios medžiagos A lydymosi tašką, o b — grynosios medžiagos B lydymosi tašką. Abu lydymosi tašku pažeminami, įdedant į vieną medžiagą kitos.

Taške c lydinys susideda iš dviejų sudedalų (komponentų), ir sistėma yra nonvarijantinė, tai yra žemiausias sistėmos lydymosi taškas ir vadinamas eutektiniu tašku. Jei išeisime iš lydinio x ir leisime jam atšalti, tai jo temperatūra puls tam tikru greitumu. Esant temperatūrai t_1, atitinkančiai tašką n, pasieksime lydymosi taško kreivę, kur pradeda krištolėti kieta medžiaga B. Kadangi šis vyksmas ekzotermiškas, tai lydinio atšalimas jo palėtinamas. Dėl išsiskyrimo medžiagos B lydinyje didėja medžiagos A kiekis. Seksime dabar išilgai lydymosi taško kreivės iki c; čia lydinys sukietėja, bekrištolėjant tuo pačiu metu medžiagoms A ir B, esant pastoviai temperatūrai. Tik tada temperatūra gali toliau kristi. Pašildžius kietą medžiagų A ir B mišinį, vyksta priešingas reiškinys; mišinys pradeda lydytis, esant eutektinei temperatūrai, ir bus visiškai išlydytas tokia temperatūra, kurioje lydinio sudėtis yra lygi paimto mišinio sudėčiai. Aprašytajam paprasčiausiam atvejui imsime tris tokius pavyzdžius: 1. vanduo. lydymo tašk. 0° temper. — acto rūgštis 16,7°, kriohidratas (eutektiškumas) — 26,7°, esant 58,9% acto rūgšties. 2. natrio nitratas lyd. tašk. 308° — kalio nitratas 337°, eutektiškumas 218°, esant 50,7 mol. % KNO_3. 3. švinas lyd tašk. 327° — stibis 630°, eutektiškumas 228°, esant 13 % Sb. Principinio skirtumo tarp tirpinių ir lydinių nėsama. Kiekvieną lydymosi taško kreivės tašką galime laikyti prisotintu iškritusios medžiagos tirpiniu atitinkamajai temperatūrai.

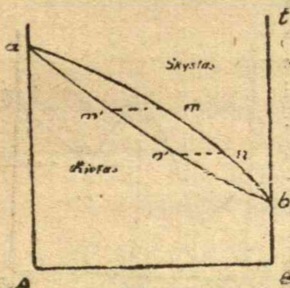


111 pieš.

Jei komponentai A ir B sudaro junginį, turintį vieną lydymosi tašką, tai diagramai interpretuoti galime priimti, kad ji susideda iš dviejų dalių: iš dvinarių sistėmų A — AB ir AB — B. 112 pieš. ab yra lydymosi taškas junginio AB, c_1 — eutektiškumas medžiagos A ir AB, c_2 — medžiagos B ir AB. Junginio lydymosi taškas pažeminamas, įdedant ir vieną, ir antrą sudedalą (komponentą). Išilgai lydymosi taško kreivės a — c_1 šaldant išsiskiria medžiaga A, išilgai b — c_2 — medžiaga B, o išilgai ab — c_1 ir ab — c_2 — junginys. Tarp A ir B gali gyvuoti keletas junginių ir kiekvienas jų tada turi savo lydymosi taško kreivę su maksimaliniu tašku, kuris yra grynojo junginio lydymosi taškas. Jei junginys neturi tikro lydymosi taško, bet perėjimo tašką, tai diagramoje kreivė b — c_2 atkerta kreivę c_1 — ab kairėj nuo taško. (Pavyzdys: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$).

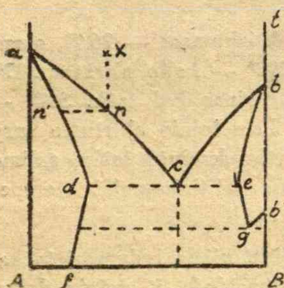
Sudedamosios sukietėjusio lydinio dalys galima matyti iš lydymosi taško diagramų. Jei sudedalų kiekių santykis (112 pieš.) yra tarp grynos medžiagos A ir c_1, tai gauname medžiagos A krištolus eutektiškam mišiny A ir AB, o jei jis tarp c_1 ir junginio AB, tai gauname krištolus junginio AB eutektiškame mišiny. Jei mišinys turi tik eutektiškumo c_1 sudėtį, tai tik šis kietas, o jei — junginio sudėtį, tai tik jis ir yra kietas. Sudedamosios lydinio dalys taip pat galima pažinti mikroskopu ant nusvydintų (poliruotų) ir išėstų plokštumų (paviršių). Išėsdinama taip, kad įvairios sudedamosios dalys įvairiai veikiamos. Mokslo šaka, tyrinėjanti atskirai metalų lydinių sudėtį, vadinasi metalurgija.

Kitas pobūdingas ir labai dažnas atsitikimas metalų lydiniuose tas, kad sudedalai išsiskiria ne gryni, bet drauge su tam tikru kiekiu kito sudedalo, sudarydami k i e t ą t i r p i n į. Kieto tirpinio koncentracija pareina nuo skystos fazės sudėties, ir juo daugiau pastaroji turi sudedalo (komponento) B, juo daugiau jo turi ir kietasis tirpinys. Išeinant iš fazių taisyklės kietasis tirpinys sudaro tik vieną fazę.



112 pieš.

113 pš. rodo tą atvejį, kada maišymasis neapribotas. Skystosios fazės sudėtis, pareinanti nuo lydymosi taškų, nurodyta kreivė a-m-n-b, o atitinkamųjų kietų fazių sudėtis nurodyta ant kreivės a-m'-n'-b, ir būtent: lydinio sudėtį m atitinką kietas tirpinys m', lydinio sudėtį n — kietas tirpinys n'.

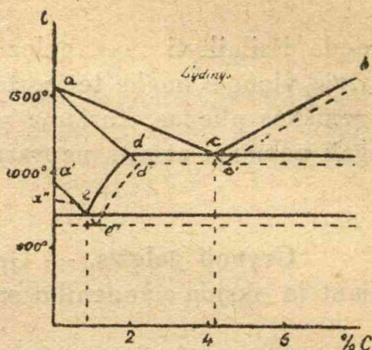


113 pieš.

114 pieš. maišymasis tėra apribotas. Jei lydinį x lėtai atšaldysime, tai taške n pradeda išsiskirti kietasis tirpinys n', toliau šaldant, lydinyje didėja medžiagos B kiekis, kol pasiekiama eutektiškumo sudėtis c; čia galiausiai išsiskiria kietas sudėties d tirpinys. Todėl jau pirmiau išsiskyrę krištolai turi pakeisti savo sudėtį, prijungdami medžiagą B. Kietoje būklėje taip pat dar keičiasi šio prisotinto kieto tirpinio sudėtis, ir būtent: tirpumas daugiausia mažėja su puolančia temperatūra (d-f). Ant sudedalo B pusės priimta, kad jis, esant temperatūrai b', virsta kita modifikacija. Pereinamasis taškas kietame antrojo sudedalo A tirpiny pažeminamas iki g. Žemiau g medžiaga B nebesugeba sudaryti kieto tirpinio. Pastovios pusiausvyros galės nusistatyti tik labai lėtai šąlant, o labai greitai šąlant, komplikuotų (sudėtingų) pakitimų, kurie iš dalies vyksta kietoje būklėje, nepasireikš, ir metastabiliškos (nepastovios) būklės kambario temperatūroje dėl nepaprastai staigaus perėjimo greitumo, matyti, išsilaikys neribotai ilgai. Aišku, kad tokiais atvejais fiziškosios ir mechaniškosios lydinių savybės bus skirtingos, pareidamos nuo to, ar šaldysime greitai, ar lėtai, nes s u d e d a m o s i o s d a l y s tada skirtingos. Dabar galima taip pat suprasti žymi mažų priemaišų kiekių įtaka toms savybėms.

115 pieš. diagrama vaizduoja geležies — anglio sistėmą. Grynosios geležies lydymosi taškas (a) yra 1530°, esant 900° (a') γ - geležis virsta β- g e l e ž i m i, o 780° temper. (a'') virsta α- g e l e ž i m i, arba feritu, kuris iki žemesnių temperatūrų yra pastovi modifikacija. Tik α- geležis teturi magnetinę savybę, o kietus tirpinius su angliu gali sudaryti vien β- ir γ- geležis. Pereinamieji taškai pažeminami angliu; pav., geležis virsta α- geležimi 700° temper., įmaišius 0,95% C (e). Išsi-

skirianti ant lydymosi taško kreivės c-b pastovi anglio fazė yra grafitas, Eutektiškumas (c) turi 4,3% anglio ir siekia 1130° temp.; maksimalinis kieto anglio geležies tirpinio (vadinamo martensitu)anglio kiekis (2) yra 2% C. Puolant temperatūrai, kietosios geležies savybė ištirpinti savyje anglį (d-e) mažėja. Žemiau e tėra pastovus vien ferito mišinys su grafitu.



114 pieš.

Jei iš lėto atšaldome lydinį su bemaž 1% C, tai išsiskiria kietas anglio tirpinys geležyje, ir galiausiai visa masė sukietėja, virsdama martensitu, turinčiu 1% C. Jei temperatūra puola dar žemiau, tai martensitas, esant maždaug 700°, susiskaido į feritą ir anglį, ir gauname kaliąją geležį. Jeigu gi smarkiai atšaldome, tai γ - ir β- geležies nebepereina į α- geležį, kietasis tirpinys mišiniu nepavirsta, ir gauname plieną. Dabar galima išaiškinti ir plieno „atleidimas".

Staiga atšaldžius anglingesnį lydinį, išsiskiria nebe grafitas, o metastabiliškas geležies karbidas Fe_3C. Tada atitinka diagramoj brūkšneliais nurodytos lydymosi taško ir pereinamosios kreivės.

Sudedamoji dalis — karbidas — vadinamas cementitu, o perlitas yra eutektiškasis ferito cementito (e') mišinys. Pilkajame spyžiuje yra grafito ir balto karbido. Silicis pagreitina pastoviosios fazės (grafito) išsiskyrimą, o manganas jį platina.

Panašiai dėl pašalinių medžiagų buvimo apsunkinami įvairūs perėjimai, pasireiškią, šaldant plieną. Manganas, nikelis ir kiti metalai sunkina γ– geležies perėjimą į β - geležį ir α - geležį. Taip antai, geležyje su 12% mangano, staiga atšaldytoje, bėra tik peršaldyta γ - geležis ir nebėra magnetiškos savybės. Ji reikia palikti ištisas valandas (vietoj kelių minutų) 500 — 600° temperatūroje, kol pereis į α - feritą. Taigi, manganas sudaro brangią sudedamąją plieno dalį, nes jis pa-

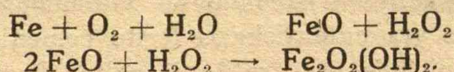
deda išsilaikyti γ- geležiai, vadinasi, tos modifikacijos, kurioje vienoje anglis tetirpsta. Taigi, tuo būdu gaunamas homogeniškas plienas, kuriame yra daug ištirpinto anglio, dėl to jis gali pamažėl atšalti, neprarasdamas savo kietumo.

Grynoji geležis. — Gryno metalo galima gauti, redukuojant jo oksidą vandenilio srovėje.

Jei redukcija daroma, esant žemesnėms temperatūroms, apie 500°, tai susidariusieji geležies milteliai yra p i r o f o r i n i a i : padėti ore, jie sudega. Panašiai elgiasi geležis, pagaminta žemesnėse temperatūrose iš oksalato.

Partapijono stygų viela turi apie 99,7% geležies.

Chemiškosios savybės. — Drėgnam ore geležis apsitraukia oksido sliuogsniu ($2\,Fe_2O_3$, $Fe[OH]_3$). Rūdžių susidarymas buvo gana ilgai tyrinėjamas; buvo ilgai spėliojama, kad jos pasigaminančios oro angliarūgštės įtaka, iš pradžių susidarius geležies karbonatui, kuriam besihidrolizuojant ir, potam, besioksiduojant, pasigamina geležies hidroksidas[1]. Kita teorija vandenilio peroksidas yra esminis tarpinis rūdijimo vyksmo gaminys:



$$Fe + O_2 + H_2O \quad FeO + H_2O_2$$
$$2\,FeO + H_2O_2 \rightarrow Fe_2O_2(OH)_2.$$

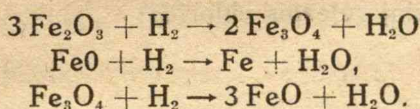
Vandenilio peroksido buvimo negalima įrodyti, nes jis tuoj suvartojamas. Rūdijimui išaiškinti pakanka priimti, kad geležies (2) jonai vandens hidroksilo jonų įtakoj pagamina disocijuotą $Fe(OH)_2$, kuris ištirpinto deguonies oksiduojamas į sunkiai tirpstantį geležies (3) hidroksidą.

Geležis dega deguonyje ir, veikiama perkaitintais garais, pagamina Fe_3O_4. Taip antai, kalant įkaitintą geležį, atšokan-

[1] Paskutiniu laiku Heyn'o ir Bauer'io atliktais bandymais įrodyta, kad geležis rūdyja, ir rūpestingai pašalinus angliarūgštę.

čios geležies dalelės taip pat sudega į Fe_3O_4 (žiežirbos). Šis oksido sluogsnis tvirtai prilimpa prie paviršiaus ir apsaugo geležį nuo oro veikimo (B a r f f'o metodas apsaugoti nuo rūdijimo).

Geležies oksido redukcija vandeniliu vyksta trimis stadijomis:



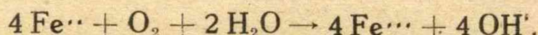
$$3\,Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + H_2O$$
$$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O,$$
$$Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3\,FeO + H_2O.$$

kurios visos yra apverčiamos ir dėl to veda prie tam tikrų pusiausvyrų. Jei leidžiami vandens garai ant įkaitintos geležies, tai gaunamas vandenilis pusiausvyroje su vandens garais tam tikros koncentracijos. Su tam tikra vandens garų koncentracija ant dviejų geležies oksido fazių pusiausvyroje esanti vandenilio koncentracija, kylant temperatūrai, vis mažėja. Remiantis šia reakcija, galima vandenilis techniškai gaminti. Redukcijos priemone pasigaminusiam geležies oksidui imama generatorinių dujų arba vandens dujų. Sąlyga sklandžiam vyksmo atlikimui yra gerai susmulkintos geležies vartojimas.

Geležis lengvai išstumia vandenilį iš praskiestų rūgščių. Plienas ir spyžius, kurie be geležies turi dar karbidą ir grafitą, iš šaltos praskiestos rūgšties išskiria beveik gryną vandenilį: karbidas ir grafitas neveikiami. Tačiau, koncentruotų rūgščių veikiamas ir karbidas; čia pasigamina angliavandeniliai. Savotiškas šių dujų kvapas kyla nuo sieros ir fosforo junginių. Su praskiesta azoto rūgštimi geležis sudaro geležies (2) nitratą ir amonio nitratą (palygink alavą, 599 pusl.), o su koncentruota azoto rūgštimi — geležies (3) nitratą ir azoto oksidus. Šarmų jis mažai teveikiamas.

Stiprioj koncentruotoj azoto rūgštyj geležis pasidaro pasyvi (palygink chromą, 640 pusl.) ir nebeišstumia vandenilio ir kitų kilmingesnių elementų iš jų tirpinių. Iš pasyvios būklės galima lengvai ištremti, mechaniškai suerzinus betkurią paviršiaus vietą.

Geležies (2) junginiai. — G e l e ž i e s (2) c h l o r i d a s gaunamas balsganai žalio hidrato $FeCl_2 . 4H_2O$ pavidalu, veikiant druskos rūgščiai metalą arba karbonatą. Bevandenė druska sublimuoja bespalviais krištolais, leidžiant druskos rūgšties ant įkaitinto metalo. Esant augštai temperatūrai, geležies (2) chlorido garų tankumas atitinka paprastą formulą $FeCl_2$, o žemesnėj temperatūroj molekulos $FeCl_2$ jungiasi į molekulas $Fe_2 Cl_4$. Geležies (2) chlorido tirpinys oro deguonies oksiduojamas į bazinį geležies chloridą:



$$4 Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + 2 H_2O \rightarrow 4 Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4 OH'.$$

Rūgščiame tirpiny susidaro normalusis geležies chloridas. Azoto rūgšty susidaro azoto chloridas ir azoto oksidas.

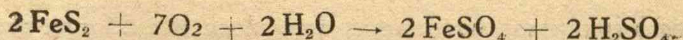
Geležies hidroksidas Fe $(OH)_2$ yra baltos nuosėdos, kurios, tačiau, dėl oksidacijos, greit pasidaro drumstai žalios, paskui juodos ir galiausiai rusvos. Amonio druskų tirpiniuose jis tirpsta taip, kaip magnio hidroksidas (550 pusl.). G e l e ž i e s m o n o k s i d a s FeO juodas; jis gaunamas kaitinant geležies (2) oksalatą, trūkstant oro. Jis taip pat gali būti pagamintas, atsargiai redukuojant geležies (3) oksidą vandeniliu (prie bemaž 300⁰), bet geležies monoksidas lengvai ir toliau redukuojamas į metalą.

Geležies (2) karbonato $FeCO_3$ pasitaiko gamtoje. Jo galima gauti silpnai hidrolizuojančiuosi pavidalu nusodinant. Iš pradžių nuosėdos būna baltos, bet greitai tamsėja ir, galiausiai, pasidaro rusvos, nes, iš pradžios pasigaminęs dėl geležies (2) karbonato hidrolizo, geležies (2) hidroksidas oksiduojamas į geležies (3) hidroksidą. Ši druska ištirpinama angliarūgštingo vandens, panašiai kaip kalcio karbonatas (498 pusl.), ir dėl to geležies (2) karbonato pasitaiko naturaliame vandeny (plieno šaltiniai).

Geležies (2) sulfidas FeS susidaro, kaitinant abiejų elementų mišinį, juodos, metalinio vaizdo masės pavidalu.

Jis nusodinamas iš geležies druskų amonio sulfidu, o ne sieros vandeniliu. Praskiestų rūgščių jis lengvai ištirpinamas. Nusodintasis geležies sulfidas ore lėtai oksiduojamas į geležies (2) sulfatą.

Geležies (2) sulfatas susidaro iš pirito, oksiduojant ore:



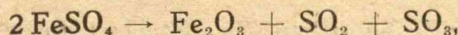
$$2\,FeS_2 + 7O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Oksiduotieji piritai ištraukiami vandeniu. Į tirpinį įdedama geležies pjuvenų, ir, galiausiai, neitralusis tirpinys išgarinamas, tada išsiskiria geležies kuparvosas $FeSO_4 . 7H_2O$. Geležies kuparvosas sudaro žalius, monoklininius krištolus, bet jis taip pat sudaro mišrus krištolus, kurie izomorfiški su rombiniais kuparvosais (palygink magnio sulfatą ir cinko sulfatą, 552 pusl.). Šie krištolai palengva irsta ir, besioksiduodami į bazinį geležies (3) sulfatą, pasidaro rusvi:



$$4\,FeSO_4 + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)SO_4.$$

Geležies (2) sulfatas sieros rūgšties tirpiny oksiduojamas oro arba betkokios oksidacijos priemonės, pavyzdžiui, azoto rūgšties, į geležies (3) sulfatą. Geležies (2) sulfatas sudaro su azoto oksidu molekulinį junginį; to dėliai tirpinys, praleidus pro jį azoto oksidą, įgauna rusvą spalvą, kuri, galbūt, pareina nuo pasigaminimo nepastovaus kompleksinio jono, galbūt, $Fe\,NO^{\cdot\cdot}$ (palygink 346 pusl.). Dvigubos druskos, kaip antai, $(NH_4)_2SO_4 . FeSO_4 . 6H_2O$ (Mohr'o druska), neirsta ir kietos oksiduojasi sunkiau negu geležies (2) sulfatas. Bevandenis geležies (2) sulfatas suskaidomas, raudonai įkaitinus.



$$2\,FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3,$$

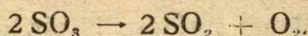
čia dvivalentė geležis SO_3 oksiduojama į trivalentę. Pusiausvy-

ros santykiai sudėtingi, nes reikia paisyti vienos pusiausvyros:



$$Fe_2O_3 + 3SO_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$$

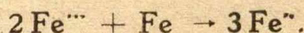
ir antros:



$$2SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2.$$

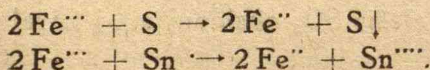
Geležies kuparvosas vartojamas dažyklose ir rašalams gaminti. Ąžuolo riešutų, arba gumbelių, ekstraktas turi tanino $C_{14}H_9O_9H$, kuris su geležies (2) sulfatu sudaro geležies (2) tanatą. Ši druska, besioksiduodama ore, ant popieriaus pereina į geležies (3) druską, t. y. virsta gražiomis, juodomis nuosėdomis, kurios nepasiduoda šviesos įtakai, ir dėl to raštas negenda. Juodos dėmės, kurios pastebimos ąžuolo malkose arba ir kitose malkų rūšyse po geležinių vinių galvelėmis, pareina nuo geležies tanatų pasigaminimo. Žemės ūkyje geležies (2) sulfatu naudojamasi gysločiams laukuose naikinti. Geležies (2) sulfato tirpiniai vartojami cijanui iš šviečiamųjų dujų absorbuoti.

Geležies (3) junginiai. — Leidžiant chlorą į geležies (2) chlorido tirpinį, chloridas oksiduojamas į (3) chloridą ir išgarinus gaunamas geležies (3) chloridas $FeCl_3 . 6H_2O$ geltono, lydančiosi ore, hidrato pavidalu. Toliau kaitinant chloridas susiskaido ir, galiausiai, belieka vien oksidas. Kai chloras leidžiamas pro įkaitintą geležį, tai bevandenė druska sublimuoja tamsiomis plokštelėmis, kurios lūžtamojoje šviesoje atrodo raudonos. Augštoj temperatūroj garų tankumas atitinka formulą $FeCl_3$, o žemesnėj temperatūroj — bemaž Fe_2Cl_6. Geležies (3) chlorido tirpinys, virinant su geležimi, kaip ir kiti geležies (3) druskų tirpiniai, redukuojamas į geležies (2) druską:



$$2Fe^{\cdots} + Fe \rightarrow 3Fe^{\cdot\cdot}.$$

Ir sieros vandenilis bei alavo (2) chloridas (palygink gyvsidabrio chloridą, 561 pusl.) sukelia šią reakciją:



$$2Fe^{\cdots} + S \rightarrow 2Fe^{\cdot\cdot} + S\downarrow$$
$$2Fe^{\cdots} + Sn \rightarrow 2Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdots\cdot}.$$

Pastaroji reakcija rodo, kad geležies (2) druskos turi mažesnę redukcijos jėgą negu alavo (2) druskos. Geležies (3) jonas beveik bespalvis: gelsvai rusva geležies (3) druskų tirpinių spalva pareina nuo geležies (3) hidroksido, kuris pasigamino hidrolizo būdu. Pakaitinus spalva pasidaro intensyvesnė ir vėl išbąla, tirpinį lėtai atšaldant; vyksmas čia paprastai apsiverčia. Geležies (3) nitrato hidrolizas šaltyje apsiverčia, tik esant rūgšties pertekliui:



$$Fe(NO)_3 + 3H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3HNO_3.$$

Geležies (3) jodidas redukuojamas jodo vandenilio rūgštimi, kuri susidaro druskos hidrolizu; tad ir geležies (2) jodidas nesijungia su jodu į geležies (3) jodidą. Šis elgimasis primena vario (2) jodidą (524 pusl.).

Geležies (3) hidroksidas $Fe(OH)_3$ nusodinamas iš geležies (3) druskų tirpinių bazėmis rusvų nuosėdų pavidalu. Su šarmo pertekliumi jis nereaguoja. Geležies oksido hidratas turi hidrogelio savybes (421 pusl.), kuris,palaipsniui nustodamas vandens, pereina į hidroksidą; tačiau, tame perėjime nepasireiškia tam tikri mažiau vandens turį hidratai. Gamtoje užtinkami hidratai yra $Fe_4O_3(OH)_6$ (rusvas geležynas) ir $Fe_2O(OH)_4$ (geltonas geležynas). Kolojidinio geležies hidroksido pagaminimo žiūrėk 425 pusl.

Geležies oksido hidratai vartojami šviečiamosioms dujoms (žiūrėk 411 pusl.) valyti, būtent: cijanui ir sieros vandeniliui pašalinti. Oro deguonimi sieros vandenilis oksiduojasi $2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$; geležies oksido hidratas čia yra katalizatorius.

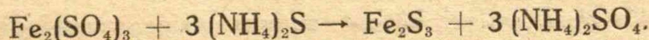
Geležies (3) oksidas Fe_2O_3 parduodamas „venecinių raudonų dažų" vardu. Jis gali būti pagamintas iš oksiduotų geležies (2) sulfato tirpinių, nusodinant kalkėmis. Grynesnis jis gaunamas kaip pašalinis gaminys, gaminant Nordhausen'o kuparvoso aliejų (292 pusl.), kuris gaunamas, bazinės gele-

žies (3) sulfatą sausai destiliuojant; geležies oksidas (caput mortuum) lieka retortose. Pareidama nuo padalinimo laipsnio ir nuo gaminimo metodo, jo spalva gali įvairuoti — nuo šviesiai gelsvai raudonos iki tamsiai fijoletiškai rusvos. Jis dažnai vartojamas kaip pamatinis dažas. Tam tikslui daugeliu atvejų pakanka smulkiai sutrinto geležies blizgučio (pav. iš Ispanijos) arba įkaitinti naturalūs geležies oksido hidratai (rusvieji geležynai). Emalio pramonėje gali būti vartojamas tik grynas geležies oksidas — toks, koks gaunamas, kaitinant sulfatą.

Geležies oksidas nėra griežtai rūgštus, bet sulydžius jį su stipriais baziniais oksidais, susidaro junginiai, kuriuose jis parodo rūgšties savybes, pav. $Zn(FeO_2)_2$, junginys, atitinkąs franklinitą. Vandenilis jį redukuoja bemaž 300° temperat. į geležies (2) oksidą (šis ore pats užsidega) ir 700 — 800° temper. — į metalinę geležį.

Magnetinio geležies oksido, arba magnetinio geležyno, užtinkama gamtoje (zinzdros) ir jo pasigamina, veikiant orui, vandens garams arba anglio dioksidui geležį. Šis oksidas krištolėja, panašiai, kaip špineliai (592 pusl.), oktaedrais. Jam, turbūt, tenka priskirti formula $Fe(O_2)_2$.

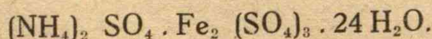
Geležies (3) sulfidas galima pagaminti, lydant elementus; jis taip pat gaunamas, nusodinant geležies (3) druskų tirpinius tirpstančiais sulfidais (S t o c k e s'a s) :



$$Fe_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3(NH_4)_2SO_4.$$

Seniau buvo spėjama, kad šios nuosėdos yra mišinys $2FeS+S$.

Geležies (3) sulfatas susidaro, oksiduojant geležies (2) sulfatą, ir, išgarinus tirpinį, gaunamas baltos masės pavidalu. Jis sudaro alūnus, kurie gryni būna beveik bespalviai, bet paprastai būna silpnos, rausvai mėlynos spalvos, pav.:

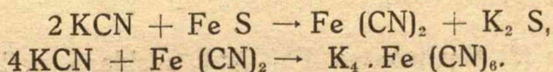


$$(NH_4)_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24H_2O.$$

Piritas. Piritas FeS_2 yra pastoviausias ore geležies sulfidas. Jo užtinkama gamtoje blizgančių, aukso geltonumo, šeštainių arba oktaedrų ir pentagonalinių dodekaedrų pavidalu. Praskiestos rūgštys jo neveikia, bet koncentruota druskos rūgštis piritą pamažėl ištirpina į geležies (2) chloridą, išskirdama sierą. Vandenilis jį redukuoja į geležies (2) sulfidą. Pirito galima lengvai pagaminti, virinant Fe S su siera neitraliame ar silpnai rūgščiame tirpiny.

Cijanidai. — Kalio cijanidas nusodina iš geležies (2) arba geležies (3) druskų tirpinių gelsvas nuosėdas; bet paprastų cijanidų grynų negalima pagaminti. Šios nuosėdos tirpsta kalio cijanido pertekliuj, gamindamos tirpstančius kompleksinius cijanidus sudėties $4KCN.Fe(CN)_2$ arba $3KCN.Fe(CN)_3$. Jie vadinami geležies (2) ir geležies (3) kalio cijanidais.

Geležies (2) kalio cijanidas $K_4 Fe (CN)_6 . 3 H_2O$ arba „geltonasis kalio mėlynumas" pagaminamas, kaitinant azotingas gyvulių liekanas, kaip antai kraują, su geležies pjuvenomis arba kalio karbonatu. Gautoji masė turi kalio cijanidų ir geležies (2) sulfido, ir, veikiant ją šiltu vandeniu, susidaro geležies (2) kalio cijanidas:

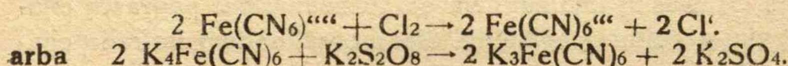


$$2KCN + Fe S \rightarrow Fe (CN)_2 + K_2 S,$$
$$4KCN + Fe (CN)_2 \rightarrow K_4 . Fe (CN)_6.$$

Ši druska taip pat gaunama iš cijano, esančio žaliose šviečiamosiose dujose. Ji sudaro dideles geltonas monoklinines plokšteles. Tirpinys suskaidytas į jonus $K^{\cdot}$ ir $Fe(CN)_6^{''''}$ ir neturi geležies (2) jono reakcijų. Laisvoji rūgštis $H_4 Fe (CN)_6$ iškrinta baltais krištoliniais lapeliais, įdėjus koncentruotos druskos rūgšties į stiprų druskos tirpinį. Ji nepastovi ir greit pasidaro mėlyna. Tirpsta alkoly, ir iškrinta, įdėjus etero, krištoliniu eteru (etero hidratais). Kitos šios rūgšties druskos galima gauti

nusodinant. Vario geležies (2) cijanidas $Cu_2Fe(CN)_6$ rusvas, o geležies (3), geležies (2) cijanidas $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ blizgančios mėlynos spalvos (Berlyno mėlynumas). Geležies (2) junginys $Fe_2Fe((CN)_6$ arba, galbūt, ir $K_2FeFe(CN)_6$ iš pradžių būna baltas, bet dėl oksidacijos greit pasidaro mėlynas. Geležies (2) cijanidai nenuodingi.

Geležies (3) kalio cijanidas ($K_3Fe(CN)_6$ lengvai gaunamas, geležies (2) kalio cijanidą oksiduojant:



$$2\ Fe(CN_6)'''' + Cl_2 \rightarrow 2\ Fe(CN)_6''' + 2\ Cl'.$$

arba $$2\ K_4Fe(CN)_6 + K_2S_2O_8 \rightarrow 2\ K_3Fe(CN)_6 + 2\ K_2SO_4.$$

Ši druska sudaro raudonas, monoklinines prizmas. Laisvoji rūgštis $H_3Fe(CN)_6$ nepastovi. Kitos druskos galima gauti nusodinant. Geležies (2), geležies (3) cijanidas $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ tamsiai mėlynas („Turnbulio mėlynumas"). Su geležies (3) druskomis geležies (3) kalio cijanidas sudaro tik rusvą tirpinį.

Natrio nitroprussidas $\left[Fe^{II}{}^{(CN)_5}_{NO}\right]Na_2 . 2\,H_2O$ gaunamas, veikiant azoto rūgštimi natrio geležies (2) cijanidą. Jis krištolėja rubino raudonumo prizmomis. Su šarmų sulfidais duoda fijoletinę spalvą.

Geležies (3) tiocijanatas $Fe(CNS)_3$ susidaro, veikiant geležies (3) druska betkokius tirpstančius tiocijanatus (palyg. 169 pusl.). Jis tamsiai raudonai nudažytas, o jo tirpinys vandeny kraujo raudonumo spalvos. Kadangi abu šios druskos jonai bespalviai, tai raudonoji tirpinio spalva pareina nuo molekulių. Šio junginio pasigaminimas labai jautrus reagentas į mažus geležies (3) druskų kiekius.

Geležies karbonilai. Leidžiant anglio oksidą ant smulkiai sutrintos geležies, esant 40—80° temperat arba 8 atmos-

ferų spaudimui paprastoj temperatūroj, pasigamina garūs geležies junginiai, būtent tetrakarbonilas sudėties $Fe(CO)_4$ ir pentakarbonilas sudėties $Fe(CO)_5$. Stipriau pakaitinti, šie junginiai vėl susiskaido, išskirdami geležį. Šviečiamųjų dujų degyklose dažnai pastebima geležies nuosėdų, kurios pareina nuo geležies karbonilo.

Feratai. Leidžiant chlorą pro kalio šarmo tirpinį, kuriame suspenduotas geležies hidroksidas, arba deginant geležies miltelius su azotu ir ištirpinant vandeny, gaunami raudoni kalio ferato tirpiniai K_2FeO_4. Ši druska krištolėja raudonomis, rombinėmis prizmomis, kurios izomorfiškos su kalio sulfatu ir kalio chromatu. Jos tirpinys greit keičiasi: druska hidrolizuojasi, ir ferafo rūgštis susiskaido į geležies hidroksidą ir deguonį. Bario, stroncio ir kalcio druskos gaunamos raudonų nuosėdų pavidalu dvigubu skilimu.

Analizinės geležies junginių reakcijos. Geležis sudaro dvi jonų rūšis: šviesiai žalius geležies (2) jonus $Fe^{\cdot\cdot}$ ir beveik bespalvius geležies (3) jonus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Geltonoji geležies (3) druskų spalva pareina nuo hidrolizo. Amonio sulfidas iš geležies (2) bei geležies (3) druskų nusodina geležies (2) sulfidą, tirpstantį praskiestose rūgštyse. Geležies (2) hidroksidas baltas, o geležies (3) hidroksidas rusvas; geležies (2) karbonatas baltos spalvos. Tirpstantieji karbonatai iš geležies (3) druskų nusodina hidroksidą. Su geležies (2) kalio cijanidu geležies (2) druskos sudaro baltas nuosėdas, o geležies (3) druskos — mėlynas. Geležies (3) kalio cijanidas su geležies (2) druskomis sudaro tamsiai mėlynas nuosėdas, o su geležies (3) druskomis — rusvą tirpinį. Geležies (3) tiocijanatas tamsiai raudonas. Bario karbonatas iš geležies (3) druskos tirpinio nusodina geležies hidroksidą. Natrio acetato perteklius su geležies (3) druskomis sudaro raudoną kompleksinį acetatą $\left[Fe_3 \substack{CH_3COO) \\ 6(OH)_2}\right] CH_3COO$. Virinant šį tirpinį, hidrolizas vyksta, ir nusėda netirpstąs bazinis geležies acetatas. Geležies junginiai nudažo borakso perlą redukuojančioj liepsnoj žalia spalva; oksiduojančioj liepsnoj šis perlas pasidaro bespalvis, o esant dideliam geležies kiekiui , — geltonas ir net rusvas.

KOBALTAS Co.

Chemiškieji elemento pažymiai. Kobaltas sudaro kobalto (2) oksidą CoO bei kobalto (3) oksidą Co_2O_3 ir atitinkamuosius kobalto (2) hidroksidą $Co(OH)_2$ ir kobalto (3) hidroksidą $Co(OH)_3$. Visi šie junginiai turi bazines savybes, bet pirmųjų bazinis pobūdis stipriau išreikštas negu antrųjų. Kobalto (2) druskos mažai tehidrolizuojamos, o kobalto (3) druskos visiškai suskaidomos vandens. Be to, šios, panašiai kaip mangano (3) druskos, , lengvai išskirdamos trečdalį neigiamojo radikalo, pereina į kobalto druskas. Kompleksinės kobalto druskos labai gausios ir nepaprastai pastovios.

Kobaltas gamtoje. Kobalto drauge su nikeliu randama špeiskobalte $CoAs_2$ ir kobalto blizguty CoAsS. Grynasis metalas gali būti pagamintas Goldšmidt'o metodu arba, redukuojant betkokį jo oksidą vandeniliu.

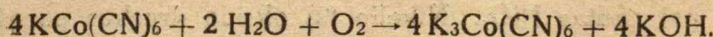
Fizìškosios ir chemiškosios savybės. Metalinis kobaltas sidabro baltumo, su silpnai rusvu atšvaitu (atspalviu). Jis minkštesnis už geležį ir techniškai nepritaikomas. Iš praskiestų rūgščių jis lėtai išstumia vandenilį ir lengvai reaguoja azoto rūgštį.

Kobalto (2) junginiai. K o b a l t o c h l o r i d a s pagamінamas iš metalo oksido ir druskos rūgšties. Jis krištolėja raudonomis prizmomis sudėties $CoCl_2 . 6H_2O$ ir, netekdamas dalies arba viso vandens, įgauna tamsiai mėlyną spalvą. Jei rašoma ant popieriaus praskiestu šios druskos tirpiniu, tai rašto visai nematyti, bet pašildžius popierių raštas pasidaro mėlynas ir paskui, absorbuodamas drėgmę iš oro, vėl tampa nematomas (simpatiškas rašalas). Daugumas kobalto (2) junginių tirpiny ($Co^{\cdot\cdot}$) raudonos spalvos, o sausi — mėlyni. Mėlyną spalvą, kurią įgauna stiprus kobalto (2) chlorido tirpinys, kaikurie chemikai aiškina šios druskos jonizacijos atstūmimu (represija), o kiti spėja, kad ji pareinanti nuo pasigaminimo kompleksininio druskos anijono $Co^{\cdot\cdot}$. $CoCo_4^{\prime\prime}$. Natrio šarmas iš ko-

balto druskų nusodina mėlyną bazinę druską. Virinant šį mišinį, susidaro raudonasis hidroksidas $Co(OH)_2$. Dėl oksidavimosi ore šis tampa rusvas. Amonio hidroksidas jį ištirpina į amonio kobalto (2) hidroksidą (palygink 570 pusl.), kuris greit oksiduojasi ore, virsdamas amonio kobalto (3) junginiu (žiūrėk žemiau). Jis taip pat tirpsta amonio druskose, panašiai kaip magnio hidroksidas (550 pusl.). Atėmus vandenį iš kobalto (2) hidroksido, gaunamas kobalto (2) oksidas. Kobalto sulfatas $CoSO_4 . 7 H_2O$ izomorfiškas su magnio sulfatu; be nitrato $Co(NO_3)_2 . 6 H_2O$, jis yra žinomiausia kobalto druska. Juodasis kobalto (2) sulfidas CoS nusodinamas amonio sulfidu iš visų druskų tirpinių ir net sieros vandeniliu — iš acetato arba betkokios kitos druskos tirpinio, turinčio daug natrio acetato (palygink 559 pusl.). Kartą nusodintas sulfidas nebeištirpinamas net praskiestos druskos rūgšties: jo pereinama į sunkiau tirpstančią modifikaciją Tam tikra rūšis kobalto stiklo, pagaminto iš smėlio, kobalto oksido ir kalio nitrato, miltelių pavidalu sudaro mėlyną dažą („šmaltą"), kuris vartojamas tapybai ant purpuro ir meno dažais. (Thėnard'o mėlynumas, žiūr. 596 pusl., Rinnman'o žalumynai, žiūr. 554 pusl.).

Kobalto (3) junginiai. Kobalto hidroksidas $Co(OH)_3$ nusodinamas hipochloritu iš kobalto druskos tirpinio juodų miltelių pavidalu. Atsargiai kaitinant hidratą, pasigamina kobalto oksidas Co_2O_3; stipriau įkaitinus, susidaro parduodamasis oksidas Co_3O. Kobalto (3) oksidas tirpsta šaltoje druskos rūgštyje, bet kaitinamas tirpinys išskiria chlorą. Oksiduojant kobalto (2) sulfatą elektrolizo elemento anodo srity, buvo gauta kobalto (3) sulfato $Co_2(SO_4)_3$ krištolų. Taip pat buvo pagaminta ir kobalto alūnų.

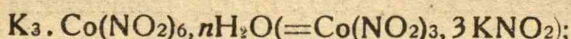
Kompleksiniai junginiai. Kalio cijanidas iš kobalto (2) druskų nusodina rusvokai baltą cijanidą, kuris ištirpinamas nusodinimo reagento pertekliuj į kalio kobalto (2) cijanidą $K_4Co(CN)_6$ (palygink 686 pusl.). Šis junginys lengvai oksiduojamas chloru arba bromu; tam pakanka tirpinys pavirinti ore, ir jis virsta bespalviu kalio kobalto (3) cijanidu:



$$4 KCo(CN)_6 + 2 H_2O + O_2 \rightarrow 4 K_3Co(CN)_6 + 4 KOH.$$

Tirpinys neturi Co··· jono reakcijos. Veikiant rūgštims, atsipalaiduoja labai pastovi kobalto (3) cijano vandenilio rūgštis $H_3Co(CN)_6$.

Acto rūgštimi stipriai parūgštintame kobalto druskos tirpiny kalio nitratas sudaro geltonas, krištolines kompleksinio kalio kobalto nitrito nuosėdas:



$$K_3 . Co(NO_2)_6, nH_2O (= Co(NO_2)_3, 3 KNO_2);$$

iš nitrito ir acto rūgšties susidariusi azotinė rūgštis oksiduoja kobalto (2) druską į kobalto (3) druską.

Kobalto (3) druskos su amonijaku sudaro daugelį kompleksinių katijonų ir anijonų, — įvairiausių spalvų:

pav. $[Co(NH_3)_6]_, X_3$ luteodruskos (gelsvai rusvos);
$[Co(NH_3)_5H_2O] X_3$ roseodruskos (rožinės);
$[Co(NH_3)_5X] X_2$ purpureodruskos (purpurinės);
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$ croceo - ir flavodruskos (gelsv. rusvos)
$[Co(NH_3)_4Cl_2]X$ praseodruskos (žalios);
$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$ rusvas ir t. t.
(X yra betkokia neigiamoji liekana).

Šių kompleksų tirpiniai neturi nei kobalto, nei neigiamųjų liekanų, esančių komplekse, reakcijų (žiūr. toliau Verner'o kompleksinių junginių teorijos).

Yra taip pat kompleksinių junginių su keturiavalenčiu kobaltu.

NIKELIS Ni.

Chemiškieji elemento požymiai. Nikelis sudaro nikelio(2) oksidą NiO ir nikelio (3) oksidą Ni_2O_3; atitinkami hidroksidai yra $Ni(OH)_2$ ir $Ni(OH)_3$. Bazinis tėra tik nikelio (2) oksidas. Taip pat gautas NiO_2. Nikelio (2) oksido druskos panašios į

kobalto (2) ir geležies (2) druskas, bet jos nesioksiduoja į atitinkamus nikelio (3) junginius. Kompleksinės nikelio (2) druskos, panašiai kaip kompleksinės kobalto (2) druskos, nelabai pastovios ir todėl turi Ni:: jono reakcijas. Kompleksiniai nikelio (3) junginiai nežinomi.

Nikelis gamtoje. Laisvo nikelio užtinkama meteorituose, be to, vad. variniame nikely NiAs ir nikelio blizguly NiAsS. Svarbiausi nikelio šaltiniai šiais laikais yra garniritas, t. y. nikelio magnio silikatas, kurio užtinkama naujojoj Kaledonijoj, ir pentlanditas [NiFe]S (iš Sudbury'o, Ontarijo'j).

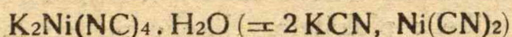
Savybės. Metalinis nikelis baltas su gelsvu atšvaitu (atspalviu). Jis labai kietas ir puikiai svydinasi (poliruojasi). Nikelis vartojamas lydiniams gauti, pavyzdžiui noizilberio, arba nausidabrio (varis, cinkas, nikelis santykiu 2 : 1 : 1) ir „nikelio", iš kurio kalami pinigai (varis, nikelis 3 : 1). Geležis nikelinama taip, kaip ir sidabrinama (536 pusl.). Tynė susideda iš amonijakinio tirpinio amonio nikelio sulfato $(NH_4)_2SO_4 . NiSO_4 . 6\,H_2O$, o anodu yra nikelio plokštelė. Nikelio plienas labai klampus ir kietas. Jis vartojamas šarvų plokštelėms, šautuvų tūtoms ir t. t. Nikelio, chromo bei geležies lydinys paskutiniu laiku parduodamas kaip nerūdijamas (niekada nerūdijąs) plienas ir vartojamas žirklėms, chirurgiškiems įnagiams, dantų vainikams (karūnėlėms), siurblių vožtuvams ir t. t. Smulkiai sutrintas nikelis vartojamas katalizinėms reakcijoms, ypač organiškiems junginiams vandeniliu „hidruoti" (pav. aliejams bei riebalams kietinti).

Drėgnam ore šis metalas oksiduojasi labai lėtai. Iš praskiestų rūgščių jis sunkiai išstumia vandenilį, bet azoto rūgšties lengvai veikiamas.

Nikelio junginiai. N i k e l i o c h l o r i d a s $NiCl_2 . 6\,H_2O$ pagaminamas iš betkurio jo oksido ir druskos rūgšties; jis žalias (anhidridas rusvas). Nikelio s u l f a t a s $NiSO_4 . 6\,H_2O$, krištolėjąs ketvirtainėmis prizmomis 30—40° temperatūroj, yra žinomiausia nikelio druska. Heptahidratas $NiSO_4 . 7\,H_2O$, kuris

išsikrištolina iš šaltų tirpinių, izomorfiškas su magnio sulfatu. Nikelio (2) hidroksidas $Ni(OH)_2$ gaunamas obuoliškai žalių nuosėdų pavidalu, kurios kaitinamos pereina į žalią nikelio (2)oksidą NiO. Jis tirpsta amonio hidrokside, gamindamas kompleksinius nikelio amonijako katijonus. Jis taip pat tirpsta amonio druskose (palygink 570 pusl.). Atsargiai kaitinamas nitratas gamina nikelio oksidą Ni_2O_3 juodų miltelių pavidalu. Kai oksidai ir druskos stipriai kaitinami deguonyje, tad jie virsta oksidu Ni_3O_4. Šiedu oksidai iš druskos rūgšties atpalaiduoja chlorą ir pagamina nikelio (2) chloridą. Nikelio (3) hidroksidas $Ni(OH)_3$ nusodinamas hipochloridu iš nikelio druskų juodų nuosėdų pavidalu. Amonio sulfidas nusodina nikelio sulfidą, turintį tokias pat savybes, kaip ir kobalto sulfidas (693 pusl.). Amonio sulfido pertekliuj jis tirpsta kolojidiškai ir tada iškrinta labai lėtai.

Kalio cijanidas iš nikelio druskų tirpinių nusodina žalsvą nikelio (2) cijanidą $Ni(CN)_2$, kuris tirpsta kalio cijanido pertekliuj, gamindamas kompleksinę druską:



$$K_2Ni(NC)_4 . H_2O \; (= 2\,KCN,\; Ni(CN)_2)$$

Ši druska savo sudėtimi neatitinka kobalto ir geležies junginių ir nėra tiek pastovi, kaip jie. Taip antai, chloro kalkės nusodina juodą nikelio hidroksidą $Ni(OH)_3$ ir, verdant tirpiniui ore, neįvyksta oksidacijos į kompleksinį nikelio (3) cijanidą, kuris, iš tikrųjų, visai nežinomas. Šia savybe remiasi vienas metodas kobaltui nuo nikelio atskirti: jei cijanidų mišinys virinamas ir paskui sumaišomas su chloro kalkėmis, tai kobalto (3) cijanidas nesikeičia. Kalio nitritas ir acto rūgštis su nikelio druskomis nesudaro netirpstančio junginio, kaip su kobalto druskomis. Žinomas tik vienintelis junginys, kuris gali pasigaminti, būtent $4\,KNO_2 . Ni(NO_2)_2$, tirpsta. Taigi, šia reakcija naudojamasi kobaltui nuo nikelio atskirti.

Jei pro smulkiai sutrintą nikelį, gautą, redukuojant oksidą vandeniliu vidutinėje temperatūroje, praleidžiama anglio oksido srovė, tai pasigamina nikelio karbonilas $Ni(CO_4)$. Šis junginys yra dujos, kurios gali būti sukondensuotos į bespalvį skystį (vir. tašk. 43^0 ir lyd. tašk. — 25^0). Jo garai nuodingi. Pakaitin-

tas iki 150—180°, nikelio karbonilas susiskaido, ir išsiskiria nikelis. Kobaltas nesudaro atitinkamo junginio.

Nikelis sudaro sunkiai tirpstantį nikelio dicijandiamidiną $(C_2H_5N_4O)_2Ni\,2\,H_2O$ G r o s m a n'a s) ir raudoną nikelio dimtilglioksimą $[(CH_3)_2C_2(NO)_2]_2H_2Ni$ (Č u g a j e v'o reakcija), priešingai analogiškiems tirpstantiems kobalto junginiams.

Analizinės kobalto ir nikelio junginių reakcijos. Kobalto jonas $Co^{\cdot\cdot}$ rožinis, o nikelio jonas $Ni^{\cdot\cdot}$ — žalias. Reakcijos, vartojamos analize, jau aprašytos pirmesniuose paragrafuose. Su boraksu kobalto junginiai sudaro mėlyną perlą; nikelio junginiai nudažo borakso perlą oksiduojančioje liepsnoje rusva spalva, o redukuojančioje liepsnoje dėl metalinio nikelio išsiskyrimo — pilka spalva.

PRATIMAI:

1. Kurie vyksmai vyksta, lydant kalcio karbonatą atitinkamai su smėliu ir su moliu?

2.Išreikškite lygtimis šias reakcijas: (a) geležies (2) chlorido oksidaciją ore, (d) geležies (2) karbonato hidrolizą ir geležies (2) hidroksido oksidaciją, (c) geležies (2) sulfato sieros rūgšties tirpinio oksidaciją hipochloritine rūgštimi, (d) geležies (2) ir geležies (3) tanatų (697 pusl.) pasigaminimą, (e) geležies (3) chlorido redukciją geležimi, sieros vandeniliu arba alavo (2) chloridu, (f) sausą bazinės geležies (3) destiliaciją, (g) geležies (3) geležies (2) cijanido ir geležies (2) geležies (3) cijanido pasigaminimą, (h) kalio ferato hidrolizą ir susiskaidymą.

3. Kaip reikia aiškinti kobalto (2) ir nikelio (2) hidroksido tirpimas amonio druskose?

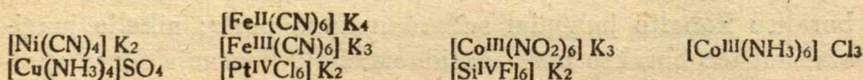
4. Sustatykite lygtis pasigaminimui: (a) netirpstančio kalio kobalto nitrito (azoto oksidas išsiskiria), (b) nikelio hidroksido iš nikelio (2) chlorido ir natrio hipochlorito.

5. Nubrėžkite lydymosi taško diagramą 679 pusl. nurodytiems trims dvinarių sistėmų pavyzdžiams, vieną kartą atidėdami temperatūras ant ordinatos, o kitą — ant abscisos.

Verner'io kompleksinių junginių teorija. Mums jau nekartą teko susidurti su kompleksiniais junginiais (346 pusl.), ypač nagrinėjant kobaltą. Žinomų kompleksinių junginių skaičius labai didelis — apie 3.000.

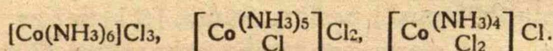
Kokie junginiai reikia laikyti kompleksiniais, negalima tiksliai nustatyti, nes yra perėjimų. Tačiau, dažniausiai kompleksiniai junginiai, būdami tirpiny, sudaro mažiausiai vieną kompleksinį joną, kur vienas pagrindinis elementas, dažniausiai metalas, būna taip stipriai sujungtas su kitais atomų grupių atomais, kad jo nebesugebame įrodyti paprastomis analizinėmis reakcijomis.

Esama kompleksinių anijonų ir katijonų. Mums, pav., žinomi šie kompleksiniai junginiai:



	$[Fe^{II}(CN)_6]\,K_4$		
$[Ni(CN)_4]\,K_2$	$[Fe^{III}(CN)_6]\,K_3$	$[Co^{III}(NO_2)_6]\,K_3$	$[Co^{III}(NH_3)_6]\,Cl_3$
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	$[Pt^{IV}Cl_6]\,K_2$	$[Si^{IV}Fl_6]\,K_2$	

Pirmiausia tenka pažymėti, kad daugiausia 6-ios arba 4-ios atomų grupės sujungtos su pagrindiniu elementu į kompleksą. Verner'is yra paskelbęs teoriją, kuria jonizuojamos atomų grupės gali pasigaminti tik tada, kai visos šios šešios ar keturios k o o r d i n a c i j o s v i e t o s kompleksinėje molekuloje yra užimtos, ir maksimalinis jonizuojamų atomų grupių skaičius pareina nuo pagrindinio elemento valentingumo. Verner'io teorija reikalauja papildyti senąją valentingumo sąvoką, nes jos nepakanka kompleksinių junginių struktūrai išaiškinti. Taigi, susipažinsime su šios teorijos reikšme bei jos išdavomis, taikindami ją gerai ištirtiems kompleksiniams kobalto junginiams, Pav., mes jau žinome junginius $Co(NH)_3)_6Cl_3$, $Co(NH_3)_5Cl_3$ ir $Co(NH_3)_4Cl_3$. Verner'io teorija, susidarant prieš jonizuojamoms grupėms, turi būti su kobaltu sujungtos šešios atomų grupės, Tad turime rašyti tokios konstrukcijos formulas:



$$[Co(NH_3)_6]Cl_3, \quad \left[Co{(NH_3)_5 \atop Cl}\right]Cl_2, \quad \left[Co{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right]Cl.$$

Iš šių formulų[1] matyti, kad esama dviejų chloro rūšių, būtent: jonizuoto ir nejonizuoto, sujungto komplekse, chloro; ir iš tikrųjų, atsargiai

---

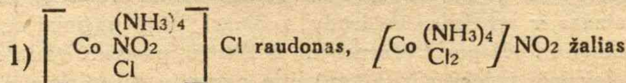
[1] Verner'is yra taip pat įvedęs racijonalią nomenklatūrą. Galūnėmis —a. —o, —i, —e, —an ir t. t. pažymimas pagrindinio elemento 1, 2, 3, 4, 5 ir t. t. valentingumas („kobalto", „kobalti", „kobalte" druskos). Kompleksiniuose junginiuose elgiamasi taip: iš pradžios pažymimos neigiamosios a c i d o liekanos, paskui a q u o (H_2O) ir galiausiai NH_3 a m i n o molekulos, pav., $\left[Co{(NH_3)_5 \atop Cl}\right]Cl_2$ — chloropentaminkobaltichloridas, $\left[Co{(NH_3)_4 \atop (H_2O)_2}\right](SO_4)_3$ — diaquotetraminkobaltisulfatas, $\left[Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}\right]K$ — kaliokobaltitetranitritodiaminas.

įdėjus sidabro nitrato į šaltą minėtųjų 3 junginių tirpinį, 1-mu atveju iškrinta 3, antru — 2, o trečiu — tik vien chloro atomas AgCl pavidalu. Nagrinėjant šių tirpinių elektros laidumus, prieinama ta pati išdava (rezultatas). Chloras kompleksinėje dalyje gali būti pavaduotas daugelio kitų neigiamųjų liekanų. Ypač gausios ir pastovios kompleksinės dalys su NO_2 grupėmis. Jei vis toliau pavaduosime NH_3 grupes neigiamomis (a c i d o) liekanomis, tai prieisime junginį $\left[Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}\right]$, kuris elektriškai neitralus. Eidami toliau, prieiname kompleksinius anijonus ir gauname

$\left[Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}\right]K$, $\left[Co{NH_3 \atop (NO_2)_5}\right]K_2$ ir $[Co(NO_2)_6]K_3$, iš kurių antrasis junginys nežinomas. NH_3 gali būti pavaduotas organiškais aminais, kur dvivalenčiai arba daugiavalenčiai aminai užima dvi ar daugiau vietų; be to, jis taip gali būti pavaduotas H_2O. Po kobalto didžiausią kompleksinių junginių skaičių turi CrIII, geležis ir paskui platinos grupės elementai, ypač Pt,Ru,Rh.

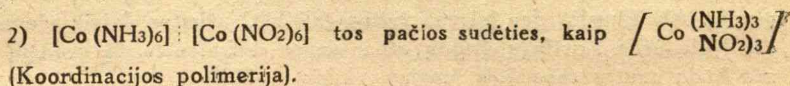
Iš duotųjų pavyzdžių matome, kad maksimalinis jonizuojamų atomų grupių skaičius lygus pagrindinio atomo valentingumui, jei visos koordinacijos vietos užimtos teigiamų (NH_3, H_2O ir t. t.) grupių.

Izomerai. Iš griežto skirtumo tarp jonizuotų ir nejonizuotų grupių galima numatyti visa eilė izomerų, kurių buvimas iš tikrųjų buvo bandymu įrodytas, pav.:



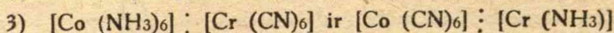
1) $\left[Co{(NH_3)_4 \atop {NO_2 \atop Cl}}\right]Cl$ raudonas, $\left[Co{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right]NO_2$ žalias

(Jonizacijos metametrija).



2) $[Co(NH_3)_6]\,[Co(NO_2)_6]$ tos pačios sudėties, kaip $\left[Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}\right]$

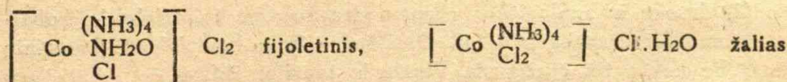
(Koordinacijos polimerija).



3) $[Co(NH_3)_6] : [Cr(CN)_6]$ ir $[Co(CN)_6] : [Cr(NH_3)]$

(Koordinacijos izometrija).

4) Sudėtingesni, bet kartu ir įdomesni tie atvejai, kuriuose vanduo užima komplekse NH_3 vietą. Čia tenka iš pradžios susidurti su nauju izomerijos atveju (hidratų izomerija).

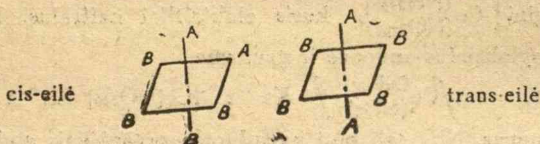


$\left[Co{(NH_3)_4 \atop {NH_2O \atop Cl}}\right]Cl_2$ fijoletinis, $\left[Co{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right]Cl.H_2O$ žalias

Čia yra vandens krištolinio vandens (hidratų) pavidalu. Chromas šiais atvejais dar gausesnis: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ pilkšvai mėlynas, sudaro fijoletinį tirpinį, $\left[Cr{(H_2O)_5 \atop Cl}\right]Cl_2.H_2O$ žalias, gamina žalią tirpinį, o $Cr{(H_2O)_4 \atop Cl_2}Cl.2H_2O$ žalias, sudaro žalią tirpinį ir turi tik vieną jonizuotą chloro atomą.

5) Ikišiolei mes nereiškėme jokių ypatingų hipotezų apie koordinuotų komplekso grupių susitvarkymą arba padėtį erdvėje. Bet yra žinoma jun-

ginių, kurie, būdami vienodos sudėties, pasireiškia dviem įvairiais pavidalais ir kurių izomerija galima aiškinti tik stereoizomerija. Verner'is vaizduojasi, kad 6-ios grupės sutvarkytos aplink pagrindinį (centrinį) atomą prie oktaedro kampų. Junginiuose, kaip antai $Cr{(NH_3)_4 \atop Cl_2} Cl$, abu chloro atomai gali užimti įvairias padėtis viena prieš kitą, kaip rodo abi figūros:

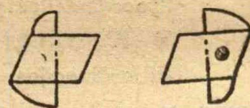


115 pieš.

Cis — dichlorotetraminchromo (3) druskos fijoletinės spalvos, o trans — eilės druskos yra žalios (violeo-ir praseo-druskos); tą pat reiškia ir „kobalto".

Kompleksuose, kurių koordinacijos skaičius keturi, Verner'is spėja, kad grupės stovi aplink centrinį atomą prie ketvirtainio (kvadrato) kampų. Ir čia galima analoginė izomerija.

6) Sferinis (erdvinis) grupių sutvarkymas junginiuose, turinčiuose koordinacijos skaičių 6, kaikuriais atvejais sudaro tokius vaizdus, kurie elgiasi, kaip vaizdas ir atvaizdas veidrody, vadinasi, kaip junginiai su asimetrišku C atomu (žiūr. 401 pusl.). Verner'iui, iš tikrųjų, pasisekė gauti optiškai aktingų kompleksinių junginių ir, būtent, itin pastovių kompleksų, kuriuose izomerinė veidrodinio atvaizdo struktūra pareina nuo dviejų dvivalenčių grupių. Abi likusios dar laisvos vietos gali būti užimtos dviejų vienavalenčių lygių arba skirtingų grupių arba vienos dvivalentės. Iš pradžių sintezės būdu gautas raceminis junginys, kuris susideda iš lygių dalių, vienodai sukančių į dešinę ir į kairę plokštumas, galima ypatingais metodais perskirti į abu optišku antipodu. Tokiu būdu buvo pagaminti optiški veiklūs pavidalai, pav.: kobalto (3),- chromo (3)-ir rodio-trietilendiamino[1]) druskų; dinitrito,- karbonato,- chloronitro,- dietilendiamin-kobalto (3) druskų ir analogiškos chromo druskos; be to, trioksalo kobalto (3), chromo (3) druskos ir kitos. Optiškai veiklių kompleksinių junginių suradimas be nebus tik gražiausia Verner'io teorijos išdava.



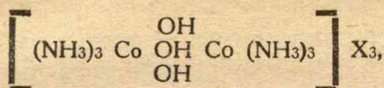
116 pieš.

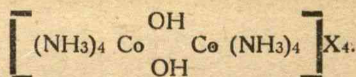
Be to, žinoma junginių, susidedančių iš keleto pagrindinių atomų (keliabranduoliai kompleksiniai junginiai); jie turi molekuloje keletą metalų atomų — iki 4. Metalų atomai niekuomet nėra tiesiogiai vienas su kitu sujungti, bet vienu, dviem arba trimis „tiltais", pav:

— OH — (ol), — NH_2 — (μ amino). — O_2 — (μ perokso) ir t. t.

[1]) Etilendiaminas $NH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$.

kaip antai:

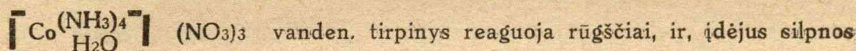




(Heksamin-triol-dikobalto (3) druskos, Oktamin-diol-dikobalto (3) druskos).

Raudonas bazinis geležies acetatas taip pat priklauso prie keliabranduolių kompleksinių junginių. Šiuose keliabranduoliuose kompleksiniuose junginiuose galimi ir taip pat žinomi nauji painesni izomerijos atvejai.

Aquo druskos taip pat labai įdomios kitu atžvilgiu. Pav., junginio



$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\H_2O\end{smallmatrix}\right](NO_3)_3$ vanden. tirpinys reaguoja rūgščiai, ir, įdėjus silpnos bazės, iš šio tirpinio galima gauti junginys, kuris turi sudėtį $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\HO\end{smallmatrix}\right](NO_3)_2$ (Hidroksotetraminkobalto (3) nitratas). Tam tikrų hidrokso junginių tirpiniai reaguoja beveik neitraliai; taigi jie nesudaro OH jonų. Įdėję rūgšties į hidrokso junginio tirpinį, vėl gauname aquojunginį: koncentruotoje rūgštyje gauname, galiausiai, acidojunginį, pav. $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\X\end{smallmatrix}\right]X_2$.

Šie vyksmai mums primena hidrolizą. Antra vertus, esama hidrokso junginių, kaip kad mūsų augščiau nurodytame pavyzdyje, kurių tirpiniai yra stiprios bazės: vadinasi, jie sudaro hidroksilų jonus; taigi, tirpiny jie yra aquobazėmis, kurių struktūra yra $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\HOH\end{smallmatrix}\right]\begin{smallmatrix}X_2\\OH\end{smallmatrix}$. Šiais faktais pagrista Verner'io bazių ir rūgščių struktūros teorija.

XLIV SKYRIUS.

Platinos metalai.

Likusieji perijodinės sistėmos aštuntosios grupės elementai vadinami platinos metalais. Platinos metalai tvarkomi pagal jų atominius svorius ir lyginamuosius svorius, jie suskirstomi į dvi grupi po tris elementus: rutenis (Ru, atom. sv. 101,7), rhodis (Ru, atom. sv. 102,9), paladis (Pd. atom. sv. 106,7) ir osmis (Os, atom. sv. 190,9), iridis (Ir. atom. sv. 193,1), platina (Pt., atom. sv, 195,2); pirmosios grupės elementų lyginamieji svoriai yra tarp 12,26 ir 11,5, o antrosios grupės — tarp 22,5 ir 21,5. Pagal chemiškąsias savo savybes rutenis ir osmis, rhodis ir iridis, paladis ir platina sudaro naturalias poras.

Platina ir šios grupės elementai užtinkami tarp savęs sulydytais gabalais ir kruopelėmis.

Svarbiausios platinos randamos vietos yra Uralo kalnuose; mažiau jų yra Pietų Amerikoj, Kalifornijoj, Australijoj ir Borneo saloje. Platinos smėlys mechaniškai paruošiamas, ir žalioji (neapdirbta) platina parduodama su 20—25% priemaišų. Grynas platinos metalų pagaminimas labai sudėtingas.

Rutenis ir osmis. Šiuodu metalu labai artimu geležiai; tai matyti iš jų padėties perijodinėje sistėmoje; jie pilki, kaip geležis. Likusieji platinos metalai šviesesni ir panašūs į kobaltą ir nikelį. Rutenis ir osmis yra sunkiausiai lydąsi platinos metalai; jų lydymosi taškas yra atitinkamai 2000° ir 2500° temperatūra; todėl osmis seniau buvo vartojamas elektros žibėse metalinėms vieloms. Rutenis ir osmis taip pat, kaip ir geležis, lengvai jungiasi su deguonimi, o kiti platinos metalai deguonies at-

žvilgiu daug indiferentiškesni. Rutenis sudaro du oksidu RuO_2 ir RuO_4; antrasis oksidas lengviausiai gaunamas netiesioginiu būdu. Osmis sudaro su deguonimi „perosmio rūgštį" OsO_4, t. y. baltą krištolinę masę, kuri lydosi 40° ir verda 100° temperatūromis. Osmio tetroksido kvapas ir erzinami veikimai primena chlorą (graik. ὀμσὴ —kvapas). Vandeninis jo tirpinys vartojamas histologiniams darbams; jis redukuojamas organinių medžiagų, ypač riebalų, į osmį, kuris nudažo audinius. Osmio rūgštis taip pat veikia audinius gerbuojamai, nekeisdama jų pavidalų.

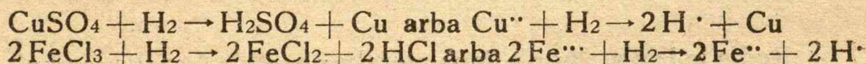
Augščiausias rutenio ir osmio valentingumas yra 8. Pagal atitinkamas geležies rūgšties druskas žinomi rutenatai ir osmatai, pav. K_2RuO_4 ir K_2OsO_4; atitinkamas oksidas ir rūgštis nežinomi. Kalio rutenatas panašus į kalio manganatą; praskiestame tirpiny jis susiskaido į rutenio oksidą ir kalio perrutenatą $KRuO_4$. Be to, yra druskų, kaip antai $OsCl_2$,$OsCl_3$,$OsCl_4$, atitinkančių oksidus OsO,Os_2O_3,OsO_2; tokius pat junginius sudaro ir rutenis.

Rodis ir iridis. Šių platinos metalų neveikia karaliaus vanduo, o keturius kitus metalus jis tirpina greičiau arba lėčiau. Jie kietesni už platiną. Iridis lydomas su platina, padidinti jo pasipriešinimui rūgštims. Šiedu metalai panašūs į kobaltą tuo atžvilgiu, kad nesudaro rūgščių. Jų druskos atitinka oksidus Rh_2O_3 ir Ir_2O_3; be to, iridis dar sudaro junginius, kurie atitinka oksidą IrO_2. Žinomiausi iridžio junginiai yra kompleksiniai chloridai X_3IrCl(=3XCl, $IrCl_3$) ir X_2IrCl_6(=2XCl, $IrCl_4$. Paskutinio junginio tirpiniai raudonos spalvos, ir iridžio chloro vandenilio rūgštis H_2IrCl_6 dažnai sudaro priemaišas parduodamosios platinos chloro vandenilio rūgšties H_2PtCl_6, kuriai ji taip pat suteikia tamsesnę spalvą. Leidžiant chlorą ant iridžio, esant įvairioms temperatūroms (600—700°), galima gauti $IrCl_3$,$IrCl_2$ ir Ir Cl.

Paladis ir platina. Paladis yra vienintelis šios grupės metalas, kurį veikia azoto rūgštis. Paladžio ir platinos junginiai yra PdX_2 ir PdX_4 tipo. Oksidai PdO ir PtO, kaip ir atitinkami hidroksodai, baziniai. Šie metalai pasireiškia keturiavalenčiais daugiausia kompleksiniuose junginiuose $H_2.PtCl_6$, H_2PdCl_6, kuriuose platinos metalas yra sudedamoji anijonų dalis. Platina

sudaro platinatus, kurie atitinka oksidą PtO_2; bet nežinomos jokios keturiavalentės platinos druskos, kuriose platina sudarytų teigiamą joną.

Paladis. Šis metalas, pavadintas Palados planetojido vardu, pasižymi savybe — ypač absorbuoti vandenilį. Esant 1000° temperatūrai, vienas paladžio tūris absorbuoja apie 650 tūrių vandenilio. Absorbuotasis kiekis kinta, kintant vandenilio koncentracijai (spaudimui), ir vandenilis su paladžiu, matyti, sudaro kietą tirpinį. Elektrolizo elemento katodas, padarytas iš paladžio plokštelės, gali absorbuoti daugiau kaip 900 tūrių vandenilio ir dėl katalizinės metalo įtakos vandeniliu apkrauta paladžio skarda daug stipriau redukuoja negu vandenilio dujos. Jis lengvai nusodina varį ir kitus metalus, kurie mažiau elektroteigiami negu vandenilis, ir redukuoja geležies (3) druskas bei kitas redukuojamąsias druskas:



$$CuSO_4 + H_2 \rightarrow H_2SO_4 + Cu \text{ arba } Cu^{\cdot\cdot} + H_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + Cu$$
$$2FeCl_3 + H_2 \rightarrow 2FeCl_2 + 2HCl \text{ arba } 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 \rightarrow 2Fe^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot}$$

Iš paladžio (2) druskų reikia paminėti $PdCl_2$, $PdSO_4$, $Pd(NO_3)_2$. Paladžio chloridas susidaro, tirpinant paladį karaliaus vandeniu; jis sudaro su rūgščių pertekliais paladžio chloro vandenilio rūgštį $H_2PdCl_6 (= 2HCl.PdCl_4)$, kurios tik dalis druskų sunkiai tirpsta, pav. K_2PdCl_6. Virinant šios rūgšties tirpinį, išsiskiria chloras, ir tirpiny lieka $PdCl_2$ arba H_2PdCl_4.

Platina. Šis metalas gavo savo pavadinimą iš mažybinio ispanų kalbos žodžio p l a t a — sidabras. Jis pilkai baltos spalvos ir pasižymi dideliu valkumu. 1912 metais Rusija gamino 9000 klgr. platinos. Už vieną kilogramą jau tada mokėjo apie 6000 markių, taigi daugiau, kaip dvigubai negu už auksą. Raudonai įkaitintą jį galima suvirinti. Bunzeno liepsnoje lydosi tik labai plonos platinos vielos, bet perkūno dujų liepsnoje ji lydosi labai lengvai. Dėl chemiško savo indiferentiškumo platina labai brangi medžiaga elektrodams, tigliams ir visokių rūšių indams gaminti, be kurių chemikas negali dirbti. Tačiau, ji jungiasi su angliu, fosforu ir siliciu ir darosi trapi; ji taip pat sudaro

lengvai lydomus lydinius su stibiu ir švinu. Todėl, reikia vengti šildyti platinos induose tie junginiai, iš kurių gali išsiskirti tokie elementai. Platina taip pat reaguoja į lydytus šarmus, gamindama platinatus, bet šarminiai karbonatai galima kaitinti platinos induose be pavojaus. Deguonies rūgštis neveikia platinos, bet karaliaus vanduo ją ištirpina į platinos chloro vandenilio rūgštį H_2PtCl_6.

Metalinė platina turi savybę absorbuoti daug dujų, ypač vandenilio. Ypač ryškiai rodo šią savybę smulkiai sutrinta platina — **purtnioji platina ir platinos juodilai.** Purtnioji platina pasigamina, kaitinant $(NH_4)_2PtCl_6$, o platinos juodilai gaunami, redukuojant platinos chloro vandenilio rūgštį cinku. Vandenilio ir deguonies mišinys smulkiai sutrintos platinos akivaizdoje jungiasi į vandenį; abejų dujų jungimasis platinos tiek pagreitinamas, kad metalas įkaista, ir dujų mišinys užsidega. Pakaitinta plona įvija (spirališka) platinos viela dar labiau įkaista alkolio garų ir deguonies dujų mišiny. Purtnioji platina yra veikli sudedamoji kontaktinės masės dalis, vartojamos, gaminant sieros trioksidą (286 pusl.).

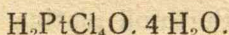
Platina yra vienintelis tinkamas metalas, turįs tokį pat išsiskėtimo koeficijentą, kaip ir stiklas; todėl elektros žibėse per ją suteikiama srovė anglio arba metalinėms vieloms. Daug platinos taip pat vartojama fotografijos tikslams ir dantų technikoje. Šio metalo kaina be galo svyruoja. Dėl didėjančios reikšmės pramonei ir mokslui kaina per paskutines dvidešimt metų paketurgubėjo.

Platinos lydinys su iridžiu itin atsparus chemiškoms ir mechaniškoms įtakoms, pav., iš jo yra pagaminti metro stiebai, kurie laikomi ilgio mato standartais (pavyzdžiais) Paryžiuje, Berlyne ir t. t.

Platinos junginiai. Platinos tetrachloridas $PtCl_4$ gaunamas, kaitinant H_2PtCl_6 chloro srovėje iki 360°. Pakaitinus tokiu pat būdu iki 430°, gaunama $PtCl_3$, o iš šio augščiau 440° — $PtCl_2$; prieš išsiskiriant grynai Pt, susidaro PtCl. Platinos (2) chloridas $PtCl_2$ žalsvos spalvos ir netirpsta vandeny, bet su druskos rūgšti-

mi sudaro tirpstančią platinos (2) chlorido vandenilio rūgštį H_2PtCl_4. Šios rūgšties kalio druska K_2PtCl_4 vartojama fotografijai Šarmai nusodina juodą platinos (2) hidroksidą $Pt(OH)_2$, kuris tirpsta rūgštyse, bet ne bazėse. Silpnai kaitinant, iš hidroksido susidaro **oksidas** PtO, o stipriau pakaitinus — metalas. Su kalio cijanidu ir bario cijanidu susidaro tirpstą **platinos (2) cijanidai** $K_2Pt\,(CN)_4 . 3H_2O$ ir $BaPt(CN)_4 . 4H_2O$. Būdami kieti, šie junginiai pasižymi stipria savo florescencija, pro kurią matyti X spinduliai, ultrafijoletiniai spinduliai ir radijoaktingų elementų emanacijos. Todėl ant ekrano, aptraukto bario platinos (2) cijanidu, pasidaro matomi tie daiktai, kurių nepraleidžia X spinduliai.

Platinos chloridas $PtCl_4$, tirpdamas vandeny, pagamina junginį H_2PtCl_4O, kuriame platina yra sudedamoji anijono dalis. Iš tirpinio išsiskiria raudoni, nebesilydą ore, krištolai sudėties.



$$H_2PtCl_4O . 4\,H_2O.$$

Platinos chloro vandenilio rūgštis sudaro rausvai rusvus, lydančius ore, krištolus sudėties $H_2PtCl_6 . 6H_2O$. Su kalio bei amonio druskomis jis sudaro sunkiai tirpstančius, geltonus chloro platinatus K_2PtCl ir $(NH_4)_2PtCl_6$ (palyg. 463 pusl.). Šių druskų tirpiniuose platina juda į anodą, o sidabro druskos nusodina Ag_2PtCl_6, bet ne sidabro chloridą.

Bazės reaguoja į platinos chloro vandenilio rūgštį, gamindamas geltonas arba rusvas nuosėdas — **platinos hidroksidą** $Pt(OH)_4$. Ši medžiaga tirpsta rūgštyse ir bazėse. Pirmuoju atveju susidarą junginiai nėra įzoliuoti; antruoju — susidaro **platinatai**, pav., $Na_2H_{10}Pt_3O_{12} . H_2O$. Visi platinos junginiai reaguoja į sieros vandenilį, gamindami atitinkamus **sulfidus** PtS ir PtS_2. Šie sulfidai sudaro juodas nuosėdas, kurios tirpsta geltoname amonio sulfide, gamindamos amonio sulfoplatinatus; taigi, jie elgiasi, kaip aukso, arseno ir kitų metalų sulfidai.

Yra daugelis kompleksinių abiejų platinos druskų eilių junginių su amonijaku. Jie savo savybėmis primena kobalto amonijako junginius.

P a b a i g a.

VARDŲ RODYKLĖ.

A

B

C

M

N

O

P

R

S

T

V

W

Z

DAIKTŲ RODYKLĖ.

A

B

C

D

E

H

I

J

K

N

O

P

R

—o—

Atominiai svoriai
1929 metams

Eilės numeris ir pavadinimas	Ženklas	Atom. svoris	Eilės numeris ir pavadinimas	Ženklas	Atom. svoris
50. Alavas	Sn	118,70	54. Seonas	Li	130,2
13. Aliuminis	Al	26,97	57. Lantanas	X	138,90
6. Anglis	C	12,000	3. Litis	La	6,940
18. Argonas	Ar	39,94	71. Lutecis	Lu	175,0
33. Arsenikas	As	74,96	12. Magnis	Mg	24,32
79. Auksas	Au	197,2	25. Manganas	Mn	54,93
7. Azotas	N	14,008	42. Molibdenas	Mo	96,0
56. Baris	Ba	137,36	11. Natris	Ma	22,997
4. Berilis	Be	9,02	60. Neodimas	Nd	144,27
83. Bismutas	Bi	209,00	10. Neonas	Ne	20,18
5. Boras	B	10,82	28. Nikelis	Ni	58,69
35. Bromas	Br	79,916	41. Niobis	Nb	93,5
58. Ceris	Ce	140,13	8. Oksigenas	O	16,000
55. Cezis	Cs	132,81	76. Oslis	Os	190,9
17. Chloras	Cl	35,457	46. Paladis	Pd	106,7
24. Chromas	Cr	52,01	78. Platina	Pt	195,23
30. Cinkas	Zn	65,38	59. Preseodinis	Pr	140,92
40. Cirkolis	Zr	91,22	88. Radis	Ra	225,97
66. Disprozas	Di	162,46	75. Renis	Re	189
86. Emanacija	Em	222	45. Rodis	Rh	102,9
68. Erbis	Er	167,64	37. Bubidis	Rb	85,45
63. Europis	Eu	152,0	44. Rutenis	Ru	101,7
9. Fluoras	F	19,00	62. Samalis	Sm	150,43
15. Fosforas	P	11,02	34. Selenis	Se	79,2
64. Gadolinas	Gd	157,3	47. Sidabras	Ag	107,880
31. Galis	Ga	69,72	16. Siera	S	32,06
26. Geležis	Fe	55,84	14. Silicis	Si	28,06
32. Germanis	Ge	72,60	21. Skandis	Sc	45,10
80. Gyvsidabris	Hg	200,61	51. Stibis	Sb	121,76
72. Hafnis	Hf	178,6	38. Stroncis	Sr	87,63
2. Helis	He	4,002	82. Švinas	Pb	207,21
1. Hidrogenas	H	1,008	81. Talis	Ti	104,39
67. Holmis	Ho	163,5	73. Tantalas	Ta	181,5
49. Indis	In	114,8	52. Teluris	Te	127,5
77. Iridis	Ir	193,1	65. Terbis	Tb	159,2
70. Iterbis	Yb	173,5	22. Titanis	Ti	47,90
39. Ipris	Y	88,93	90. Toris	Th	232,12
53. Jodas	J	126,93	69. Tulis	Tu	169,4
48. Kadmis	Cd	112,41	92. Uranis	U	238,14
20. Kalcis	Ca	40,07	23. Vanadis	V	50,95
19. Kalis	K	89,104	29. Varis	Cu	63,57
27. Kobaltas	Co	58,94	74. Vulfranas	W	184,0
36. Kiptonas	Kr	82,9			

Periodinė elementų sistema.

Periodo eilė ir elementų skaičius	Eilės	Grupė I a	Grupė I b	Grupė II a	Grupė II b	Grupė III a	Grupė III b	Grupė IV a	Grupė IV b	Grupė V a	Grupė V b	Grupė VI a	Grupė VI b	Grupė VII a	Grupė VII b	Grupė VIII	Grupė O
I 2=2×1²	1	1 H 1,008															2 He 4,00
II 8=2×2²	2	3 Li 6,94		4 Be 9,02		5 B 10,82		6C 12,00			7 N 14,008		8 O 16,000		9 F 19,00		10 Ne 20,2
III 8=2×2²	3	11 Na 23,00		12 Mg 24,32		13 Al 26,97		14 Si 28,06			15 P 31,02		16 S 32,06		17 Cl 35,46		18 Ar 39,94
IV 18=2×3²	4	19 K 39,10		20 Ca 40,07		21 Sc 45,10		22 Ti 47,90		23 V 51,0		24 Cr 52,01		25 Mn 54,93		26 Fe 27 Co 28 Ni 55,84 58,94 58,69	
	5		29 Cu 63,57		30 Zn 65,38		31 Ga 69,72		32 Ge 72,60		33 As 74,96		34 Se 79,2		35 Br 79,92		36 Kr 82,9
V 18=2×3²	6	37 Rb 85,5		38 Sr 87,6		39 Y 88,9		40 Zr 91,2		41 Nb 93,5		42 Mo 96,0		43 Ma		44 Ru 45 Rh 46 Pd 101.7 102,9 106,7	
	7		47 Ag 107,88		48 Cd 112,4		49 In 114,8		50 Sn 118,7		51 Sb 121,8		52 Te 127,5		53 J 126,93		54 X 130,2
VI 32=2×4²	8	55 Cs 132,8		56 Ba 137,4		57 La 138,9											
	9					58—71 Ret. žem*)		72 Hf 178,6		73 Ta 181,5		74 W 184,0		75 Re (189)		76 Os 77 ir 78 Pt 190,9 193,1 195,2	
	10		79 Au 197,2		80 Hg 200,6		81 Tl 204,4		82 Pb 207,2		83 Bi 209,0		84 Po (210,0)		85—		86 Em (222)
VII	11	87 —		88 Ra 226,0		89 Ac (227)		90 Th 232,1		91 Pa (231)		92 U 238,1					

*) Retosios žemės.

58 Ce	58 Pr	60 Nd	61 Il	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Lu
140,1	140,9	144,3	—	150,4	152,0	157,3	159,2	162,5	163,5	167,7	169,4	173,5	175,0

Šarmų ir druskų tirpumas vandenyje prie 18° C.

	K	Na	Li	Ag	Tl	Ba	Sr	Ca	Mg	Zn	Pb
Cl	32.95 3.9	35.86 5.42	77.79 13.3	0.0_316 0.0_410	0.3 0.013	37.24 1.7	51.09 3.0	73.19 5.4	55.81 5.1	203.9 9.2	1.49 0.05
Br	65.86 4.6	88.76 6.9	168.7 12.6	0.0_41 0.0_66	0.04 0.0_215	103.6 2.9	96.52 3.4	143.3 5.2	103.1 4.6	478.2 9.8	0.598 0.02
J	137.5 6.0	177.9 8.1	161.5 8.5	0.063 0.0_71	0.006 0.0_317	201.4 3.8	169.2 3.9	200 4.8	148.2 4.1	419 6.9	0.08 0.0_22
F	92.56 12.4	4.44 1.06	0.27 0.11	195.4 13.5	72.05 3	0.16 0.0_292	0.012 0.001	0.0016 0.0_32	0.0076 0.0_214	0.005 0.0_35	0.07 0.003
NO_3	30.34 2.6	83.97 7.4	71.43 7.3	213.4 8.4	8.91 0.35	8.74 0.33	66.27 2.7	121.8 5.2	74.31 4.0	117.8 4.7	51.66 1.4
ClO_3	6.6 0.52	97.16 6.4	313.4 15.3	12.25 0.6	3.69 0.13	35.42 1.1	174.9 4.6	179.3 5.3	126.4 4.7	183.9 5.3	150.6 3.16
BrO_3	6.38 0.38	36.67 2.2	152.5 8.20	0.59 0.025	0.30 0.009	0.8 0.02	30.0 0.9	85.17 2.3	42.86 1.5	58.43 1.8	1.3 0.03
JO_3	7.62 0.35	8.33 0.4	80.43 3.84	0.004 0.0_314	0.059 0.0_216	0.05 0.001	0.35 0.0257	0.25 0.007	6.87 0.26	0.83 0.02	0.002 0.0_43
OH	142.9 18	116.4 21	12.04 5.0	0.01 0.001	40.04 1.76	3.7 0.22	0.77 0.063	0.17 0.02	0.001 0.0_32	0.0_35 0.0_45	0.01 0.0_34
SO_4	11.11 0.62	16.83 1.15	35.64 2.8	0.55 0.020	4.74 0.09	0.0_323 0.0_410	0.011 0.0_36	0.20 0.015	35.43 2.8	53.12 3.1	0.0041 0.0_313
CrO_4	63.1 2.7	61.21 3.30	111.6 6.5	0.005 0.0_315	0.006 0.0_31	0.0_338 0.0_415	0.12 0.006	0.4 0.03	73.0 4.3	— —	0.0_42 0.065
C_2O_4	30.27 1.6	3.34 0.24	7.22 0.69	0.0035 0.0_32	1.48 0.030	0.0086 0.0_338	0.0046 0.0_326	0.0_356 0.0_443	0.03 0.0027	0.0_36 0.0_44	0.0_315 0.0_55
CO_3	108.0 5.9	19.39 1.8	1.3 0.17	0.003 0.0_31	4.95 0.10	0.0023 0.0_311	0.0011 0.0_47	0.0013 0.0_313	0.1 0.01	0.004 ? 0.0_33 ?	0.0_31 0.0_43

Svarbesniųjų korektūros klaidų atitaisymas

Puslapis	Eilutės iš viršaus ir iš apačios	Atspausta	Turi būti
434	3 iš ap.	amsio	osmio
442	13 iš vir.	sulfitų	sulfatų
445	11 „	sulfato	sulfatus
446	17 „	$0{,}0_{3}4 = 0{,}000000$')	$0{,}0_{6}4 = 0{,}000000_{4}$
451	17 „	fosforą	fosfatą
456	1 „	98 puš.	97 pieš.
464	8 iš ap.	eilutę neskaityti	Kiekiams pažinti. Tas netinka kuomet
469	17 „	druską	druskas
472	10 iš vir.	hidratas	hidridas
481	14 iš ap.	$[H']$	$[H^{\cdot}]$
486	4 „	nitrado	nitrido
494	13 iš vir.	$NH_4)_2C_2O_4 \rightleftarrows NH_4^{\cdot} +$	$(NH_4)_2C_2O_4 \rightleftarrows 2NH_4^{\cdot} +$
514	2 iš ap.	ir... Cuprn...	i... Cupro
519	11 iš vir.	arsedo	arseno
534	21 iš ap.	Sausumas	Sausoms
543	12 „	berilis ir magnis panašus į kalcio grupę ir skiriasi nuo cinko ir	berilis skiriasi nuo magnio ir panašus į cinką tuo, kad jo hidroksidas
543	4 ir 5 „	vieta metalų	vieta šių metalų
545	8 iš vir.	$Mg.CO_3$	$Mg.CO_3.CaCO_3$
545	14 ir 15 iš virš.	neskaityti	Elemento vardas paimtas iš miesto Magnezijos vardo.
556	6 ir 8 iš ap.	$Cd(CN_4)^{\cdot\cdot}$	$Cd(CM_4)''$
562	11 „	diforminė	dimorfinė
563	8 „	(P_3O_4)	(Pb_3O_4)
567	13 iš vir.	COS.... Zns	CoS.... ZnS
568	10 iš ap.	nuodina	nusodina
570	16,17,18 iš virš.	susidaro.......... kiekiai	neskaityta
577	1 iš vir.	vandenį	vandenilį
577	7 „	chemisnąją	šilumos
583	4 iš ap.	Ti O, OH	Tl O.OH
597	9 iš vir.	Cemiskieji	Chemiškieji

Svarbesniųjų korektūros klaidų atitaisymas.

Puslapis	Eilutės iš viršaus ir iš apačios	Atspausta	Turi būti
613	1 iš vir.	Tifanas	Titanas
619	2 iš ap.	viksta	vykstą
624	1 „	$As(OH)_3 \rightleftarrows As_2O_3 \downarrow +$ $+ 3HO$	$2As(OH)_3 \rightleftarrows As_2O_3 \downarrow +$ $+ 3H_2O$.
640	6 „	minti	garuoti
641	13 iš vir.	$Cr + 2HC \rightarrow CrCl_2 + H_2$ arba $Cr + 2H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot} + {}_2$	$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2$ arba $Cr + 2H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot} + H_2$.
643	1 iš ap.	a $(NO_3)_2$.......	Ba $(NO_3)_2$......
647	9 iš vir.	H_2O_7	$H_2Cr_2O_7$
653	13 iš ap	λ Spindulius	α spindulius
655	16 iš vir.	ar $= \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \frac{a_0}{a_t}$	arba $t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \frac{a_0}{a_t}$
677	9 ir 10 iš apač.	Konventerio	Konverterio
679	8 „	(112 pieš.)	(111 pieš.)
680	7 iš vir.	(113 pieš.)	112 pieš.
680	14 „	(114 pieš.)	113 pieš.
680	8 iš ap.	(115 pieš.)	114 pieš.
695	7 iš vir.	variniame nikely	nikeline
702	7 „	(Ru, otom. sv. 102,9)	(Rh, atom. sv. 102,9)